(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-311591 (P2002-311591A)

(43)公開日 平成14年10月23 [3 (2002.10.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	酸別記号	FI	テーマコード( <b>参考</b> )
G03F 7/0	39 601	C 0 3 F 7/039	601 2H02 ii
C08K 5/0	0	C08K 5/00	4 J 0 0 2
5/0	16	5/06	5 F 0 5 8
5/0	7	5/07	
CO8L 83/0	4	C08L 83/04	
	審査請求	? 未請求 請求項の数11 OL	, (全 21 頁) 最終頁に続く
(21)出顧番号	特顧2001-119452(P2001-119452)	(71)出願人 397040605	
	•	クラリアン	ト ジャパン 株式会社
(22) 出顧日	平成13年4月18日(2001.4.18)	東京都文京	K本駒込二 「目28番8号 文京
		グリーンコー	-ト センターオフィス 9階
		(72)発明者 松尾 英樹	
		静岡県小笠	『大東町千浜3810 クラリアン
		トジャパ	<b>/ 株式会社内</b>
		(72)発明者 長原 達郎	
		静岡県小笠郡	<b>『大東町千渓3810 クラリアン</b>
		トジャパン	<b>火 株式会社内</b>
		(74)代理人 100108350	
		弁理士 鐘!	尾 宏紀 (外1名)
			最終頁に続く

### (54) 【発明の名称】 層間絶縁膜の形成に用いられる感光性組成物

### (57)【要約】

【目的】高耐熱性で低誘電率を有し、半導体装置の層間 絶縁膜として適した、あるいはエッチングレジストとし て適したパターン状の硬化膜をエッチング技術によるこ となく簡便に形成する。

【構成】(A)下記一般式(1)で表される化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物、

 $R_{n}^{1}$  Si  $(OR^{2})_{4-n}$  (1)

 $(R^1$ および $R^2$ は、同一でも異なっていても良く、それぞれ炭素数 $1\sim5$ のアルキル基または炭素数 $6\sim2$ 0のアリール基を示し、nは $0\sim2$ の整数を表す。)

(B)下記一般式(2)で表される金属キレート化合物、

 $R_{t}^{3} M (OR_{t}^{4})_{s-t} (2)$ 

 $(R^3$ はキレート剤、M金属原子、 $R^4$ は炭素数2~5のアルキル基または炭素数6~20のアリール基を示し、sはMの原子価、tは1~sの整数を表す。)

- (C)酸により分解し酸を発生する化合物および
- (D)光の照射により酸を発生する化合物を含むことを 特徴とする感光性組成物。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)下記─般式(1)で表される化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物、

 $R_{n}^{1}$  Si  $(OR^{2})_{4-n}$  (1)

(R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一でも異なっていても良く、それ ぞれ炭素数1~5のアルキル基または炭素数6~20の アリール基を示し、nは0~2の整数を表す。)

(B)下記一般式(2)で表される金属キレート化合物、

 $R_{t}^{3} M (OR_{s-t}^{4})_{s-t} (2)$ 

 $(R^3$ はキレート剤、Mは金属原子、 $R^4$ は炭素数  $2\sim5$  のアルキル基または炭素数  $6\sim20$ のアリール基を示し、s はMの原子価、t は  $1\sim s$  の整数を表す。)

(C)酸により分解し酸を発生する化合物および(D) 光の照射により酸を発生する化合物を含むことを特徴と する感光性組成物。

【請求項2】請求項1に記載される感光性組成物において、一般式(1)のR<sup>1</sup>の一部が酸分解性基であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項3】請求項2に記載される感光性組成物において、R<sup>1</sup>の酸分解性基が、脂肪族アルキルカルボン酸誘導体、脂環族カルボン酸誘導体、または芳香族カルボン酸誘導体残基であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項4】請求項1~3のいずれかに記載の感光性組成物において、感光性組成物がさらに形状安定化剤としての水溶性化合物を含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項5】請求項1~4のいずれかに記載の感光性組成物において、一般式(2)で表される金属キレート化合物におけるMが、チタン、ジルコニウムおよびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項6】請求項4または5のいずれかに記載の感光性組成物において、形状安定化剤としての水溶性化合物がニトロ基を含有する化合物であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項7】請求項1~6のいずれかに記載の感光性組成物において、当該感光性組成物がさらに、(E)プロピレングリコールモノアルキルエーテルおよび/または(F)βージケトンを含むことを特徴とする感光性組成物。

【請求項8】請求項7に記載の感光性組成物において、プロピレングリコールモノアルキルエーテルが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノアロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項9】請求項1~8のいずれかに記載の感光性組成物において、感光性組成物が層間絶縁膜形成用感光性

組成物であることを特徴とする感光性組成物。

【請求項10】請求項1~8のいずれかに記載の感光性 組成物を半導体基板などの基板上に塗布し、露光後現像 した後焼成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方 注

【請求項11】請求項10記載の方法により形成された 層間絶縁膜を有することを特徴とする半導体装置。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、層間絶縁膜の形成に適した感光性組成物に関し、さらに詳細には、半導体素子等の層間絶縁膜形成材料として有用で且つ均一な厚さを有する塗膜を形成することができ、しかも低誘電率を有し、光による高解像度微細パターニング加工が可能な感光性組成物に関する。

#### [0002]

【従来の技術】半導体デバイスや液晶表示装置の製作においては、多層配線の配線層間を電気的に分離するため層間絶縁膜が用いられている。この層間絶縁膜は、低誘電率で、絶縁破壊電界が高く、リーク電流が低いこと、配線材料との密着性に優れ、機械的強度が強いこと、化学的・熱的に安定で、LSI等に対する汚染物質を含まず、外部からの水分やアルカリイオンの進入に対する阻止能力が高く、また下地に凹凸があっても表面を平坦に形成しやすく、また層間絶縁膜として適切な厚みの膜を容易に形成することができるなど種々の特性を有することが要求される。

【0003】従来、このような特性を得るべく種々の層間絶縁膜形成材料が開発されている。そして、これら層間絶縁膜材料として、二酸化シリコン系、窒化シリコン系、有機樹脂系の材料が広く知られている。二酸化シリコン系の層間絶縁膜の形成は、例えばCVD法、塗布法、高密度プラズマ法などにより、また窒化シリコン系の層間絶縁膜はプラズマCVD法など、気相からの堆積により形成されている。さらに、有機樹脂系の層間絶縁膜としては、塗布法により形成されたボリイミドあるいは有機シロキサンボリマーなどが知られている。

【0004】上記のとおり層間絶縁膜は、一般に、塗布もしくは気相からの堆積により膜の形成がなされ、この後通常フォトレジストにより形成されたエッチングマスクを介してエッチングが行われ、コンタクトホールなどの微細パターンが形成される。この微細エッチングパターンを形成するため、エッチング法として気相エッチング法が用いられているが、気相エッチング法によるエッチングは装置コストが高く、処理速度が遅いという問題がある。

【0005】一方、層間絶縁膜はデバイス製造工程中において400℃を超えるような高温に曝されるため、一般的なレジストに用いられるような有機樹脂ではその用に耐えない。このような観点から、シリカ系セラミック

膜が、耐熱性の他、耐摩耗性、耐蝕性、絶縁性、透明性 等にも優れた被膜として半導体デバイス、液晶表示装 置、プリント回路基板等において多用されている。この ようなシリカ系セラミック膜を塗布法で形成する場合、 アルコキシシラン、アルキルアルコキシシランの溶液あ るいはその加水分解物を塗布し焼成する方法(特公昭5 2-20825号公報、特開昭55-34258号公 報、特開昭58-28850号公報、特開昭63-24 1076号公報など) さらに、アルコキシシラン或いは アルキルアルコキシシラン化合物と有機金属化合物ある いは金属キレート化合物とを有機溶媒の存在下で加水分 解、重合させて得られる酸化物膜形成用塗布液を塗布 し、焼成する方法(特開平3-20377号公報、特開 平6-181201号公報、WO96/00758号公 報、特開2000-256621号公報など)が知られ ている。これらポリシラン系の材料の他、ポリシラザン 系のものも知られている。

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】上記材料の内、特に、シラン化合物とキレート化合物の加水分解により得られた酸化物被膜は、膜形成材料の有機溶媒として特定の溶媒を選択し、より好ましくはその使用量を特定することにより、層間絶縁膜としての適切な膜厚を有する塗膜を、均一な厚さで塗布形成することができ、また誘電率特性、保存安定性などに優れた層間絶縁膜が得られることが知られている(特開2000-256621号公報)。しかしながら、この酸化物被膜も微細パターンの形成過程において、フォトレジストを介した気相エッチングが用いられるため、前述したように、装置コストが高く、処理速度が遅いという問題がある。

【0007】このため、パターン状とされた層間絶縁膜を形成する際に、気相エッチングを含むエッチング技術によることなくパターン状となった層間絶縁膜を形成することができ、しかも層間絶縁膜としての適切な膜厚を有する塗膜を、均一な厚さで塗布形成することができ、また誘電率特性、保存安定性などに優れた層間絶縁膜を形成することができる層間絶縁膜材料及び当該層間絶縁膜の形成方法が望まれる。

【0008】本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、特定のシラン化合物の加水分解物および/または部分縮合物と特定のキレート化合物とを有機溶媒の存在下で加水分解、重合して得られる膜形成用組成物に、酸により分解し酸を発生する化合物および化学放射線の照射により酸を発生する化合物を含有せしめ、これをパターン露光することにより、解像度が高くしかも膜の均一性、誘電率特性、保存安定性に優れたパターン状の層間絶縁膜を形成することができることを見出して、本発明に到達したものである。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、

(A) 一般式(1);

 $R_{n}^{1}$  Si  $(OR^{2})_{4-n}$  (1)

( $R^1$ および $R^2$ は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ炭素数  $1\sim5$ のアルキル基または炭素数  $6\sim2$  0のアリール基を示し、nは  $0\sim2$  の整数を表す。)で表される化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物、(B) 一般式(2);

 $R_{t}^{3}$ , M (OR $_{t}^{4}$ )<sub>s-t</sub> (2)

( $R^3$ はキレート剤、Mは金属原子、 $R^4$ は炭素数  $2\sim5$ のアルキル基または炭素数  $6\sim20$ のアリール基を示し、sはMの原子価、tは $1\sim s$ の整数を表す。)で表される金属キレート化合物、(C)酸により分解し酸を発生する化合物(以下、「溶解抑制剤」という。)および(D)化学放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「光酸発生剤」という。)を含むことを特徴とする感光性組成物を提供するものである。

【0010】また、本発明は、上記感光性組成物において、一般式(1)式中のR<sup>1</sup>の一部が酸分解性基であることを特徴とする感光性組成物を提供するものである。【0011】また、本発明は、上記いずれかの感光性組成物が層間絶縁膜形成用感光性組成物であることを特徴とする感光性組成物を提供するものである。

【0012】また、本発明は、上記感光性組成物を半導体基板に塗布し、露光後現像した後焼成することを特徴とする層間絶縁膜の形成方法を提供するものである。

【0013】また、本発明は、上記層間絶縁膜の形成方法により形成された層間絶縁膜を有することを特徴とする半導体装置を提供するものである。

【0014】本発明の層間絶縁膜形成用感光性組成物の好ましい態様を列記すると次ぎのとおりである。しかし、この好ましい態様が本発明の範囲を限定するものではない。

【0015】[1]前記記載の層間絶縁膜形成用感光性 組成物において、一般式(1)のR<sup>1</sup>の一部を構成する 酸分解性基が、脂肪族アルキルカルボン酸誘導体、脂環 族カルボン酸誘導体、または芳香族カルボン酸誘導体残 基であることを特徴とする層間絶縁膜形成用組成物。

【0016】[2]前記記載の層間絶縁膜形成用感光性 組成物において、さらに形状安定化剤としての水溶性化 合物を含むことを特徴とする層間絶縁膜形成用感光性組 成物。

【0017】[3]前記記載の層間絶縁膜形成用感光性 組成物において、一般式(2)で表される金属キレート 化合物におけるMが、チタン、ジルコニウムおよびアル ミニウムから選ばれる少なくとも1種であることを特徴 とする層間絶縁膜形成用感光性組成物。

【0018】[4]前記記載の層間絶縁膜形成用感光性 組成物において、形状安定化剤としての水溶性化合物が ニトロ基を含有する化合物であることを特徴とする層間 絶縁膜形成用感光性組成物。 【0019】[5]前記記載の層間絶縁膜形成用感光性 組成物において、当該感光性組成物がさらに、(E)プロピレングリコールモノアルキルエーテルおよび/または(F) βージケトンを含むことを特徴とする感光性層間絶縁膜用組成物。

【0020】[6]前記記載の層間絶縁膜形成用感光性組成物において、プロピレングリコールモノアルキルエーテルが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする感光性層間絶縁膜用組成物。

【0021】以下、本発明を更に詳細に説明する。ま ず、本発明の感光性組成物で用いられる一般式(1)で 表される化合物としては、具体的には、テトラメトキシ シラン、テトラエトキシシラン、テトラーnープロポキ シシラン、テトラーiso-プロポキシシラン、テトラ -n-プトキシシシラン、テトラ-s-ブトキシシシラ ン、テトラーtーブトキシシシラン、テトラフェノキシ シラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキ シシラン、メチルトリーnープロポキシシラン、メチル トリイソプロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシ ラン、メチルトリーsーブトキシシラン、メチルトリー t-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エ チルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 エチルトリーnープロポキシシラン、エチルトリイソプ ロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エ チルトリーsーブトキシシラン、エチルトリーtーブト キシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピ ルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラ ン、nープロピルトリーnープロポキシシラン、nープ ロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリー nープトキシシラン、nープロピルトリーsーブトキシ シラン、nープロピルトリーtーブトキシシラン、nー プロピルトリフェノキシシラン、イソプロピルトリメト キシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプ ロピルトリーnープロポキシシラン、イソプロピルトリ イソプロポキシシラン、イソプロピルトリーnープトキ シシラン、イソプロピルトリーsーブトキシシラン、イ ソプロピルトリーセーブトキシシラン、イソプロピルト リフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、 n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリーn-プロポキシシラン、n-ブチルトリイソプロポキシシラ ン、nーブチルトリー・nーブトキシシラン、nーブチル トリーsープトキシシラン、nーブチルトリーtープト キシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、s-ブ チルトリメトキシシラン、s-ブチルイソトリエトキシ シラン、sーブチルトリーnープロポキシシラン、sー ブチルトリイソプロポキシシラン、sーブチルトリーn ープトキシシラン、sープチルトリーsープトキシシラ ン、sーブチルトリーtーブトキシシラン、sーブチル トリフェノキシシラン、セーブチルトリメトキシシラ ン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルト-n ープロポキシシラン、t-ブチルトリイソプロポキシシ ラン、セーブチルトリーnーブトキシシラン、セーブチ ルトリーsーブトキシシラン、tーブチルトリーtーブ トキシシラン、tーブチルトリフェノキシシラン、フェ ニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラ ン、フェニルトリー n ープロポキシシラン、フェニルト リイソプロポキシシラン、フェニルトリーnーブトキシ シラン、フェニルトリーsーブトキシシラン、フェニル トリーセーブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシ ラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシ シラン、ジメチルジーnープロポキシシラン、ジメチル ジイソプロポキシシラン、ジメチルジーnーブトキシシ ラン、ジメチルジ-s-ブトキシシラン、ジメチルジt-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジ エチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、 ジエチルジーn-プロポキシシラン、ジエチルジイソプ ロポキシシラン、ジエチルジーnーブトキシシラン、ジ エチルジーsーブトキシシラン、ジエチルジーtーブト キシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジーnープ ロピルジメトキシシラン、ジーnープロピルジエトキシ シラン、ジーnープロピルジーnープロポキシシラン、 ジーnープロピルジイソプロポキシシラン、ジーnープ ロピルジーnーブトキシシラン、ジーnープロピルジー s-ブトキシシラン、ジーn-プロピルジーt-ブトキ シシラン、ジーnープロピルジーフェノキシシラン、ジ イソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエト キシシラン、ジイソプロピルジーnープロポキシシラ ン、ジイソプロピルジイソプロポキシシラン、ジイソプ ロピルジーnーブトキシシラン、ジイソプロピルジーs ープトキシシラン、ジイソプロピルジーt-ブトキシシ ラン、ジイソプロピルジフェノキシシラン、ジーn-ブ チルジメトキシシラン、ジーn-ブチルジエトキシシラ ン、ジーnーブチルジーnープロポキシシラン、ジーn ーブチルジイソプロポキシシラン、ジーnーブチルジー n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルジ-s-ブトキシ シラン、ジーnーブチルジーtーブトキシシラン、ジー nーブチルジーフェノキシシラン、ジーsーブチルジメ トキシシラン、ジーsーブチルジエトキシシラン、ジー sープチルジーnープロポキシシラン、ジーsーブチル ジイソプロポキシシラン、ジーsーブチルジーnーブト キシシラン、ジーsーブチルジーsーブトキシシラン、 ジーsーブチルジーtーブトキシシラン、ジーsーブチ ルジーフェノキシシラン、ジーセーブチルジメトキシシ ラン、ジーセーブチルジエトキシシラン、ジーセーブチ ルジーnープロポキシシラン、ジーtーブチルジイソプ ロポキシシラン、ジーセーブチルジーnーブトキシシラ ン、ジーセーブチルジーsーブトキシシラン、ジーセー ブチルジーセーブトキシシラン、ジーセーブチルジーフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジーnープロポキシシラン、ジフェニルジーnープロポキシシラン、ジフェニルジーnーブトキシシラン、ジフェニルジーsーブトキシシラン、ジフェニルジーsーブトキシシラン、ジビニルトリメトキシシラン、アーアミノプロピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、アークリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アートリフルオロプロピルトリエトキシシラン、アートリフルオロプロピルトリエトキシシラン等の1種または2種以上が挙げられる。

【0022】また、上記一般式(2)で表される金属キ レート化合物中の金属としては、チタン、アルミニウ ム、ジルコニウムが好ましい。一般式(2)で表される 金属キレート化合物の具体例としては、トリエトキシ・ モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリーnープロ ポキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリイ ソプロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、 トリー n ープトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チ タン、トリーsーブトキシ・モノ(アセチルアセトナー ト) チタン、トリーtーブトキシ・モノ (アセチルアセ トナート) チタン、ジエトキシ・ビス (アセチルアセト ナート) チタン、ジーn-プロポキシ・ビス (アセチル アセトナート) チタン、ジイソプロポキシ・ビス (アセ チルアセトナート) チタン、ジー n - ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジーsーブトキシ・ ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジーセーブトキ シ・ピス (アセチルアセトナート) チタン、モノエトキ シ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノー n ープロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタ ン、モノイソプロポキシ・トリス (アセチルアセトナー ト) チタン、モノーnーブトキシ・トリス (アセチルア セトナート) チタン、モノーsープトキシ・トリス (ア セチルアセトナート) チタン、モノーセーブトキシ・ト リス (アセチルアセトナート) チタン、テトラキス (ア セチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ (エ チルアセトアセテート) チタン、トリー n ープロポキシ ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリイソプ ロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ト リーn-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チ タン、トリーsーブトキシ・モノ (エチルアセトアセテ ート) チタン、トリーセーブトキシ・モノ (エチルアセ トアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセ トアセテート) チタン、ジーn-プロポキシ・ビス (エ チルアセトアセテート) チタン、ジイソプロポキシ・ビ ス (エチルアセトアセテート) チタン、ジーnーブトキ シ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジーs-ブトキシ・ピス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ -t-プトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタ ン、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) チタン、モノーnープロポキシ・トリス(エチルアセト アセテート) チタン、モノイソプロポキシ・トリス (エ チルアセトアセテート)チタン、モノーn-ブトキシ・ トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノーsー ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、 モノー t ープトキシ・トリス (エチルアセトアセテー ト) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チ タン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルア セトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナー ト) ビス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテー ト) チタン、等のチタンキレート化合物; トリエトキシ ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリー n-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコ ニウム、トリイソプロポキシ・モノ(アセチルアセトナ ート) ジルコニウム、トリーnーブトキシ・モノ (アセ チルアセトナート) ジルコニウム、トリーsーブトキシ ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリー t-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニ ウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジル コニウム、ジーn-プロポキシ・ビス(アセチルアセト ナート) ジルコニウム、ジイソプロポキシ・ビス (アセ チルアセトナート) ジルコニウム、ジーn-ブトキシ・ ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジーs-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウ ム、ジーt-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセト ナート) ジルコニウム、モノーnープロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノイソプロ ポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウ ム、モノー n - ブトキシ・トリス (アセチルアセトナー ト) ジルコニウム、モノーsーブトキシ・トリス (アセ チルアセトナート) ジルコニウム、モノーセーブトキシ ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テト ラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエ トキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウ ム、トリーn-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテ ート) ジルコニウム、トリイソプロポキシ・モノ (エチ ルアセトアセテート) ジルコニウム、トリー n ーブトキ シ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ト リーs-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジ ルコニウム、トリーtーブトキシ・モノ (エチルアセト アセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ピス (エチル アセトアセテート) ジルコニウム、ジーnープロポキシ ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジイ ソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコ ニウム、ジーnープトキシ・ピス(エチルアセトアセテ ート) ジルコニウム、ジ-s-ブトキシ・ビス (エチル アセトアセテート) ジルコニウム、ジー t - ブトキシ・ ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエ トキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウ ム、モノーnープロポキシ・トリス (エチルアセトアセ テート) ジルコニウム、モノイソプロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノーn-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニ ウム、モノーsーブトキシ・トリス (エチルアセトアセ テート) ジルコニウム、モノーt-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセ チルアセトナート)トリス(エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エ チルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチ ルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジル コニウム、等のジルコニウムキレート化合物;トリエト キシ・モノ (アセチルアセトナート) アルミニウム、ト リーn-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)ア ルミニウム、トリイソプロポキシ・モノ(アセチルアセ トナート) アルミニウム、トリーn-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリーs-ブ トキシ・モノ(アセチルアセトナート)アルミニウム、 トリー t - ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート)ア ルミニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナー ト) アルミニウム、ジーn-プロポキシ・ビス (アセチ ルアセトナート) アルミニウム、ジイソプロポキシ・ビ ス (アセチルアセトナート) アルミニウム、ジーnーブ トキシ・ビス (アセチルアセトナート) アルミニウム、 ジーs-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) アル ミニウム、ジーセーブトキシ・ビス(アセチルアセトナ ート) アルミニウム、モノエトキシ・トリス (アセチル アセトナート) アルミニウム、モノー n ープロポキシ・ トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、モノイ ソプロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) アルミ ニウム、モノー n ープトキシ・トリス (アセチルアセト ナート)アルミニウム、モノーsープトキシ・トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、モノーセーブ トキシ・トリス (アセチルアセトナート) アルミニウ ム、テトラキス(アセチルアセトナート)アルミニウ ム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ア ルミニウム、トリーnープロポキシ・モノ(エチルアセ トアセテート) アルミニウム、トリイソプロポキシ・モ ノ (エチルアセトアセテート) アルミニウム、トリーn ープトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) アルミニ ウム、トリーsーブトキシ・モノ (エチルアセトアセテ

ート) アルミニウム、トリーt-ブトキシ・モノ (エチ ルアセトアセテート) アルミニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、ジーnープ ロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)アルミニウ ム、ジイソプロポキシ・ビス (エチルアセトアセテー ト) アルミニウム、ジーn-ブトキシ・ビス (エチルア セトアセテート) アルミニウム、ジーs-ブトキシ・ビ ス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、ジーt-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウ ム、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート) アルミニウム、モノーnープロポキシ・トリス (エチル アセトアセテート) アルミニウム、モノイソプロポキシ ・トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、モ ノーn-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、モノーs-ブトキシ・トリス (エチルア セトアセテート) アルミニウム、モノーセーブトキシ・ トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、テト ラキス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテ ート)アルミニウム、ビス(アセチルアセトナート)ビ ス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテー ト)アルミニウム、等のアルミニウムキレート化合物; 等の1種または2種以上が挙げられる。

【0023】また、一般式(2)で表される金属キレート化合物の使用量は、一般式(1)で表されるアルキルアルコキシシランの加水分解物および/またはその部分縮合物100重量部に対して、通常、0.5~300重量部、より好ましくは1~100重量部の範囲内の値である。

【0024】本発明において、溶解抑制剤としては、例 えば、下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。

 $R^{11}-Y^{11}-R^{12}$  (3)

上記一般式 (3) 中、 $R^{11}$ は、置換または非置換の脂肪 族基、および置換または非置換の芳香族基からなる群から選択され、 $Y^{11}$ は、 $COO、OCO、OSO_2$ 、 $SO_2$ 、 $OCOO、OCH_2COO$ またはOであり、 $R^{12}$ は、置換または非置換の脂肪族基であって ベータ炭素に水素が置換した基を表す。本発明において使用し得る溶解抑制剤の具体例としては、以下に示すような化合物が挙げられる。

[0025]

【化1】

【0028】なお本発明の組成物においては、上述したような酸により分解し酸を発生し得る化合物を溶解抑制剤として配合するのみならず、一般式(1)におけるR1の一部を、酸により分解し酸を生成する基としてもよい。

【0029】本発明において、光酸発生剤としては、例えばオニウム塩、ハロゲン含有化合物、キノンジアジド、スルホン化合物、スルホン酸化合物およびニトロベンジル化合物等が挙げられる。オニウム塩としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、およびジアゾニウム塩を挙げることができる。より具体的には、3,3',4,4'ーテトラ(tーブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンおよび以下に示すような化合物が挙げられる。

【0030】 【化4】

【0032】 【化6】

【化7】

$$CH_3O \longrightarrow I^{\dagger} \longrightarrow Sb\Gamma_6$$

$$CH_3O \longrightarrow I^{\dagger} \longrightarrow CF_3SO_3$$

$$+ \longrightarrow I^{\dagger} \longrightarrow + PF_6$$

$$+ \longrightarrow I^{\dagger} \longrightarrow + SbF_6$$

$$+ \longrightarrow I^{\dagger} \longrightarrow + CF_3SO_3$$

$$[(\pounds 1 2 ])$$

$$SF_6 \oplus SF_6 \oplus \Theta SO_2CF_3$$

$$\Theta_{N_2} \oplus \Theta_{N_2} \oplus \Theta_{N_2}$$

e<sub>BF4</sub> AsF<sub>6</sub>
e<sub>N2</sub>
e<sub>N2</sub>
OE

【0039】 【化13】 【0040】 【化14】

OMe

CC1 ССР

【0043】式中、NAはナフトキノンジアジドを表 す。 [0044]

【化17】

【0046】 【化19】

【0047】 【化20】

【0052】このような光酸発生剤の配合量は、全組成物の重量に対し0.1~30重量%、さらには1~10重量%とすることが好ましい。前記光酸発生剤が0.1重量%未満であると、露光時に発生する酸の量が少なく、反応が十分に起こらないおそれがある。一方、光酸発生剤が30重量%を超えると強度、平坦性などの膜特性が劣化する。

【0053】本発明による感光性組成物はさらに形状安定化剤を含んでいてもよい。ここで形状安定化剤とは、光照射部の除去により形成されるパターン断面の側壁を急峻化させることができる化合物をいう。この形状安定化剤としては、水溶性化合物を挙げることができる。水溶性化合物を感光性組成物に添加すると、感光性塗膜の疎水性が低下し、含水雰囲気に接している塗膜表面から塗膜内部への水分のアクセスが促進される。このため塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間のシラノール結合の生成速度における差、すなわち感度差が小さくなる。そうすると、マスク開口部に相当する塗膜部分を基板界面近傍まで十分に溶解除去させるのに必要な照射光エネルギーを低下させることができ、ひいてはマスク遮蔽部分への「しみ出し光」の量を低下させることができる。

「しみ出し光」の量が低下した部分は、当該「しみだし 光」により間接的に照射される部分であっても、シラノ ール結合が生成しないため現像時に溶解除去されること がない。その結果、マスク遮蔽部分における溶解除去部 分が減少することによりパターン断面の側壁が急峻化す る。

【0054】このような水溶性化合物は、中性水に不溶であっても酸性水又は塩基性水に可溶であれば有用である。これは、酸性水に可溶であれば、輻射線照射部は光酸発生剤から生成した酸により酸性となるからであり、また塩基性水に可溶であれば、アルカリ水溶液による現像時に現像液の浸透性が促進されるからである。いずれの場合も塗膜表面から塗膜内部への水分のアクセスが促進され、これにより塗膜の表面近傍と基板界面近傍との間の感度差が小さくなる。

【0055】本発明による水溶性化合物は、モノマーで

あってもポリマーであってもよい。当該水溶性化合物の水溶性の程度は、中性水、酸性水又は塩基性水のいずれかに対して約0.01g/100mL以上の溶解性を示せばよく、必ずしも易溶である必要はない。なお、当該水溶性化合物は、感光性組成物に均一に混合させることが好ましいので、一般式(1)で表される化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物やその溶剤に対しても十分な混和性を示すことが必要である。

【0056】このような水溶性化合物の具体例として は、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニ トロアニリン、2-ニトロー4-アミノトルエン、4-ニトロー2ーアミノトルエン、5ーニトロー2ーアミノ トルエン、6-ニトロ-2-アミノトルエン、4-ニト ロベンゼンーアゾーオルチノール、1-(4-ニトロベ ンゼンスルホニル)-1H-1,2,4-トリアゾー ル、5-ニトロベンズイミダゾール、4-ニトロベンゼ ンアセテート、2-ニトロベンジルアルコール、3-ニ トロベンジルアルコール、4-ニトロベンジルアルコー ル、ニトロシクロヘキサン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパン、ニフェジピン、2,7-ジニトロフル オン、2、7ージニトロー9ーフルオレノン、3、3' ージニトロー9ーフルオレノン、3,3'ージニトロベ ンゾフェノン、3,4'-ジニトロベンゾフェノン、炭 酸プロピレン、炭酸エチレン、トリフルオロアセトアミ ドのようなアミド化合物、トリフルオロ酢酸アンモニウ ム塩、水溶性アクリルポリマー、水溶性エポキシポリマ ー、水溶性メラミンポリマー等が挙げられる。特に好適 な水溶性化合物は、2-ニトロアニリン、3-ニトロア ニリン、4-ニトロアニリン、2-ニトロ-4-アミノ トルエン、炭酸プロピレン、炭酸エチレンおよび水溶性 アクリルポリマーである。

【0057】形状安定化剤としての水溶性化合物の添加量は、全組成物の重量に対し0.01~50重量%の割合で含有することが好ましい。個々の水溶性化合物の特性によって最適な混合比は異なるが、水溶性化合物の含有量が0.01重量%より少ないとパターン側壁の傾斜改善効果が小さく、反対に、50重量%より多いと現像後の膜物性に瑕疵や強度不足などの問題を発生させる。水溶性化合物の一般式(1)で表される化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物に対する量は、好ましくは0.05~40重量%、より好ましくは0.1~30重量%である。

【0058】本発明の層間絶縁膜用感光性組成物に用いられる溶剤としては、プロピレングリコールモノアルキルエーテルが好ましいものである。プロピレングリコールモノアルキルエーテルの例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、等の1種ま

たは2種以上が挙げられ、特にプロピレングリコールモノプロピルエーテルが好ましい。

【0059】また、プロピレングリコールモノアルキルエーテルと共に、エステル系、アミド系等の溶媒を少量混合使用することができる。本発明における溶剤の使用量は、例えばプロピレングリコールモノアルキルエーテルの場合、一般式(1)で表されるアルキルアルコキシシランの加水分解物および/またはその部分縮合物100重量部に対して、20~4000重量部、好ましくは100~2000重量部の範囲内の値とすることが好ましい。

【0060】さらに、本発明の層間絶縁膜用感光性組成 物においては溶剤として上記プロピレングリコールモノ アルキルエーテルと共にβージケトンを使用することが 好ましい。βージケトンの好ましい具体例としては、ア セチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘ プタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オク タンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナン ジオン、5-メチル-2、4-ヘキサンジオン、2、 1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロー2, 4-ヘ プタンジオン等が挙げられる。これらの8-ジケトンは 単独でまたは2種以上の併用で用いられる。β-ジケト ンの使用量は、特に限定されるものではないが、全溶剤 の1~50重量%、特に3~30重量%とすることが好 ましい。このような範囲で $\beta$  -ジケトンを添加すれば、 組成物について一定の保存安定性が得られるとともに、 感光性組成物の塗膜均一性等の特性が低下するおそれが 少ない。

【0061】本発明の層間絶縁膜用感光性組成物には、増感色素が添加されてもよい。例えば3,3',4,4'ーテトラ(セーブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノンのように、光酸発生剤それ自体の励起波長域が約330mより短いものがある。このような光酸発生剤においては、光照射を、KrF系(248mm)、ArF系(193nm)、等のエキシマレーザーを使用して行う場合には、光酸発生剤が直接励起されるので増感色素は必要がない。しかしながら、高圧水銀灯(360~430nm)などの安価な光源を用いる場合には、当該波長域で励起される増感色素を組み合わせることにより、間接的に光酸発生剤を励起させることができる。このように、増感色素を組み合わせることにより、本発明の感光性組成物は常用の安価な光源を用いたパターニングが可能となる。

【0062】本発明の層間絶縁膜用感光性組成物に使用することができる増感色素としては、クマリン、ケトクマリン及びそれらの誘導体、チオピリリウム塩等、具体的には、pービス(oーメチルスチリル)ベンゼン、7ージメチルアミノー4ーメチルキノロンー2、7ーアミノー4ーメチルクマリン、4,6ージメチルー7ーエチ

ルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリ ル)ーピリジルメチルヨージド、7ージエチルアミノク マリン、7ージエチルアミノー4ーメチルクマリン、 2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-8-メチ ルキノリジノー<9,9a,1-gh>クマリン、7-ジエチルアミノー4ートリフルオロメチルクマリン、7 -ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、 7-エチルアミノー4-トリフルオロメチルクマリン、 2, 3, 5, 6-1H, 4H-テトラヒドロ-9-カル ボエトキシキノリジノー<9, 9a, 1-gh>クマリ ン、3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7 -N, N-ジエチルアミノクマリン、N-メチル-4-トリフルオロメチルピペリジノー<3,2-g>クマリ ン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-ベンゾチア ゾリルエチルヨージド、3-(2'-ベンズイミダゾリ ル) - 7 - N, N-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N、N-ジエチルア ミノクマリン、並びに下式で表されるピリリウム塩及び チオピリリウム塩が挙げられる。

[0063]

【化25】

X	R,	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Y
S	OC₄H,	н	н	BF <sub>4</sub>
s	OC₄H <sub>9</sub>	н	Н	BF <sub>4</sub>
s	OC4H,	OCH3	осн3	BF4
S	н	OCH3	OCH3	BF <sub>4</sub>
s	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	н	н	C102
S	OC₄H,	н	Н	SbF,

【0064】さらに別の増感色素の具体例として以下の化合物が挙げられる。

[0065]

【化26】

【0066】特に好適な増感色素は、7ージエチルアミノー4ーメチルクマリン及び7ージエチルアミノー4ートリフルオロメチルクマリンである。増感色素を添加する場合、本発明による感光性組成物中、上記増感色素を、一般式(1)で表される化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物重量に対し、一般には0.05~50重量%、好ましくは1~20重量%の量で含有させればよい。

【0067】本発明による感光性組成物に増感色素を混合した場合には、得られる被膜が着色することがある。しかしながら、本発明の感光性組成物を用いてパターニングされた層間絶縁膜を製作し、これを表示デバイスなどに適用する場合には、焼成後の層間絶縁膜が可視光に対して透明であることが必要なこともある。このような場合でも、本発明の感光性組成物に含まれる光酸発生剤が被膜焼成時に増感色素を分解して焼成後の層間絶縁膜を透明化することが可能である。

【0068】さらに、光反応には直接関与しないが、被膜焼成時に増感色素を分解せしめる酸化触媒を本発明の感光性組成物に別途添加することにより、一層透明な層間絶縁膜を得ることができる。このような酸化触媒の例として、プロピオン酸パラジウム、アセチルアセトナート白金、エチルアセトナート白金、パラジウム微粒子、白金微粒子などの金属の有機化合物や微粒子等が挙げられる。酸化触媒を添加する場合、本発明による感光性組成物中、一般式(1)で表される化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物質量に対し、一般に0.05~10重量%、好ましくは0.1~5重量%の量で含有させればよい。また、このような酸化触媒を添加することにより、不要な色素を分解し脱色する他、一般式(1)で表される化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物のセラミックス化を促進することもできる。

【0069】また、本発明による感光性組成物に、必要に応じて適当な充填剤及び/又は増量剤を加えることができる。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粒等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。これら充填剤は、針状(ウィスカーを含む。)、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に適用可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量は一般式(1)で表される化合物の加水分解物および/またはその部分縮合物1重量部に対し、0.05重量部~10重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2重量部~3重量部の範囲である。

【0070】本発明の感光性組成物には、必要に応じて各種顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸集剤、pH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

【0071】本発明においては、上記感光性組成物を用い、パターン化された層間絶縁膜を形成する方法も提供される。すなわち、まず上記層間絶縁膜用感光性組成物を基板に塗布して感光性組成物膜を形成し、パターン露光後現像し、焼成することにより、パターン化された層間絶縁膜が形成される。

【0072】本発明における感光性組成物の塗膜の形成は、シリコン基板、ガラス基板等の適当な基板上に、感光性組成物を、従来知られた一般的な塗布方法、即ち、ディップコート、ロールコート、バーコート、刷毛塗り、スプレーコート、フローコート、スピンコート等により塗布することにより行うことができる。また、基板材がフィルムである場合にはグラビア塗布も可能である。所望により塗膜の乾燥を別工程とすることもできる。

【0073】塗膜は必要に応じて1回又は2回以上繰り返して塗布することにより所望の膜厚とすることができる。層間絶縁膜について好適な膜厚は0.5 $\sim$ 4 $\mu$ mの範囲である。

【0074】本発明の感光性組成物の塗膜を形成した後、該塗膜を乾燥させ且つその後の脱ガス量を減少させるため、該塗膜をプリベーク(加熱処理)することが好ましい。プリベーク工程は、一般に40~200℃、好ましくは60~120℃の温度で、ホットプレートによる場合には10~180秒間、好ましくは30~90秒間、クリーンオーブンによる場合には1~30分間、好ましくは5~15分間、実施することができる。

【0075】本発明の感光性組成物の塗膜を形成し、必要に応じてプリベーク処理した後、該塗膜に光をパターン状に照射する。このような光源としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ、エキシマレーザー、等を使用することができる。照射光としては25~430 nmの光(高圧水銀灯)を使用することが一般的である。中でも、液晶表示装置の場合には430 nmの光を使用することが多い。このような場合に本発明の感光性組成物に増感色素を組み合わせると有利であることは上述した通りである。

【0076】照射光のエネルギーは、光源や初期の膜厚にもよるが、一般に5~4000mJ/cm²である。5mJ/cm²よりも少ないと光酸発生剤が十分に分解せず、反対に4000mJ/cm²よりも多いと、露光過多となり、ハレーションの発生を招く場合がある。

【0077】パターン状に照射するためには一般的なフォトマスクを使用すればよく、そのようなフォトマスクは当業者であれば周知である。照射の際の環境は、一般に周囲雰囲気(大気中)や窒素雰囲気とすればよいが、光酸発生剤の分解を促進するために酸素含有量を富化した雰囲気を採用してもよい。パターン状に照射を受けた感光性組成物の露光部分では、光酸発生剤から酸が発生され、この酸の触媒作用によりさらに溶解抑制剤の解裂が起こり、酸が形成される。露光後、必要であれば露光後ベーク(PEB)が行なわれる。

【0078】感光性組成物の露光部分の除去、すなわち現像に際しては、現像液としてアルカリ水溶液を使用することができる。このようなアルカリ水溶液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、珪酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、等の水溶液が挙げられる。本発明における現像では、業界標準のアルカリ現像液である約2%のTMAH水溶液を使用すると便利である。現像に要する時間は、膜厚や溶剤にもよるが、一般に0.1~5分、好ましくは0.5~3分である。また、現像処理温度は、一般に20~50℃、好ましくは20~30℃である。パターン化された感光性組成物膜が層間絶縁膜として用いられるものである場合には、塗膜中に金属イオンが存在しないことが

好ましく、このため、現像液としてはTMAHなどの有機アンモニウム塩の水溶液が好ましい。

【0079】現像により、感光性組成物の露光部分が除去され、パターニングが完了する。パターン化された感光性組成物膜は、そのまま化学耐性の強いフォトレジストとして用いることもできる。本発明によるフォトレジストは形状改善化剤により解像度が高く、しかも耐ドライエッチング性の高いフォトレジストとなる。特に、本発明によるフォトレジストは、耐酸素プラズマ性が高いので、2層レジスト法におけるシリコン含有レジストの代替材料として非常に有用である。本発明によるフォトレジストを保護膜として下層又は基板をエッチングした後、用済みとなったフォトレジストを除去する。本発明のフォトレジストの除去には、上述の溶剤を使用して溶解除去すればよい。

【0080】本発明においては、パターン化された感光性組成物は焼成されて塗膜の硬化が行なわれる。これにより、耐熱性で、低誘電率の半導体装置などの層間絶縁膜を形成することができる。焼成は、一般には250~550℃の温度で行なわれる。

[0081]

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により何等限定されるものではない。

### 【0082】実施例1

アルキルアルコキシシランとしてメチルトリメトキシシ ラン203部と金属キレート化合物としてジイソプロポ キシチタンビスエチルアセチルアセテート(純度78 %) 0. 7部と有機溶媒としてプロピレングリロールモ ノプロピルエーテル250部とを混合した後、60℃に 加温した。反応溶液をスターラーで攪拌しながら、イオ ン交換水40部とプロピレングリコールモノプロピルエ ーテル50部との混合物を、60℃、1時間で添加し た。さらに60℃、10時間の条件で反応させた。つい でアセチルアセトン27部を添加した後、減圧下40℃ で濃縮後プロピレングリコールモノプロピルエーテルで 希釈し、固形分濃度15%になるように調製した。この 溶液に光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリ フレートを上記溶液の固形分に対して5wt%になるよ うに添加した。次に溶解抑制剤として下記構造式で表さ れる化合物を固形分に対して10wt%になるように添 加した。

【0083】 【化27】

【0084】この溶液をシリコンウェハー上にスピンコート法により1500回転/分で塗布した。膜厚は約0.3μmであった。つづいてホットプレート上で90

で、60秒間プリベークを行った。こうして得られたウェハー上の塗布膜をKrFエキシマステッパによって照射量200mJ/cm²で露光した後、90℃、60秒間PEBを行った。続いてアルカリ水溶液である2.38%TMAH水溶液を用いて、60秒間現像し、純水で30秒間リンスした、この結果、0.3μmライン・アンド・スペースパターンを形成することができた。このパターンのプロファイルは矩形状であり良好なパターン形状を有していた。得られたパターン状の膜を450℃の温度に保持した真空オーブン中で60分間加熱、焼成して、塗膜を硬化した。硬化塗膜の表面は滑らかであり、塗膜にはハジキやムラの発生は見られなかった。硬化膜の耐熱性は600℃以上であり、比誘電率は2.7であった。

### 【0085】実施例2

実施例1で調製した組成物に増感色素として7-ジエチ ルアミノー4-メチルクマリンを固形分に対して5wt %になるように添加した。この溶液をシリコンウェハー 上にスピンコート法により1500回転/分で塗布し た。膜厚は約0.3 mであった。つづいてホットプレ ート上で90℃、60秒間プリベークを行った。こうし て得られたウェハー上の塗布膜を i 線コンタクト露光に よって照射量200mJ/cm²で露光した後、90 ℃、60秒間PEBを行った。続いてアルカリ水溶液で ある2.38%TMAH水溶液を用いて、60秒間現像 し、純水で30秒間リンスした。この結果0.5μmラ イン・アンド・スペースパターンを形成することができ た。このパターンのプロファイルは矩形状であり良好な パターン形状を有していた。得られたパターン状の膜を 450℃の温度に保持した真空オーブン中で60分間加 熱、焼成して、塗膜を硬化した。硬化塗膜の表面は滑ら かであり、塗膜にはハジキやムラの発生は見られなかっ た。硬化膜の耐熱性は600℃以上であり、比誘電率は 2. 7であった。

### 【0086】実施例3

酸の存在下に分解し、酸を発生しうる基(以下、溶解抑止基と称する)を有するアルコキシシランとして、下記構造式で表される化合物142部とメチルトリメトキシシラン61部と金属キレート化合物としてジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート(純度78%)0.7部と有機溶媒としてプロピレングリコールモノプロピルエーテル250部とを混合した後、60℃に加温した。

【0087】 【化28】

【0088】前記反応溶液をスターラーで撹拌しながら、イオン交換水40部とプロピレングリコールモノプロピルエーテル50部との混合物を、60℃、1時間で添加した。さらに60℃、10時間の条件で反応させた。ついでアセチルアセトン27部を添加した後、減圧下40℃で濃縮後プロピレングリコールモノプロピルエーテルで希釈し、固形分濃度15%になるように調整した。光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレートを上記溶液の固形分に対して5wt%になるように添加した。次に溶解抑制剤として下記構造式で表される化合物を固形分に対して10wt%になるように添加した。

【0089】 【化29】

【0090】この溶液をシリコンウェハー上にスピンコ ート法により1500回転/分で塗布した。膜厚は約  $0.3\mu$ mであった。つづいてホットプレート上で90℃、60秒間プリベークを行った。こうして得られたウ ェハー上の塗布膜をKrFエキシマステッパ露光によっ て照射量200mJ/cm2で露光した後、90℃、6 0秒PEBを行った。続いてアルカリ水溶液である2. 38%TMAH水溶液を用いて60秒間現像し、純水で 30秒間リンスした。この結果0.3μmライン・アン ド・スペースパターンを形成することができた。このパ ターンのプロファイルは矩形状であり良好なパターン形 状を有していた。得られたパターン状の膜を450℃の 温度に保持した真空オーブン中で60分間加熱、焼成し て、塗膜を硬化した。硬化塗膜の表面は滑らかであり、 **塗膜にはハジキやムラの発生は見られなかった。硬化膜** の耐熱性は600℃以上であり、比誘電率は2.8であ った。

### 【0091】実施例4

実施例3で調製した組成物に増感色素として7ージエチルアミノー4ーメチルクマリンを固形分に対して5wt%になるように添加した。この溶液をシリコンウェハー上にスピンコート法により1500回転/分で塗布した。膜厚は約0.3μmであった。つづいてホットプレート上で90℃、60秒間プリベークを行った。こうして得られたウェハー上の塗布膜をi線コンタクト露光によって照射量200mJ/cm²で露光した後、90

℃、60秒間PEBを行った。続いてアルカリ水溶液である2.38%TMAH水溶液を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスした。この結果0.5μmライン・アンド・スペースパターンを形成することができた。このパターンのプロファイルは矩形状であり良好なパターン形状を有していた。得られたパターン状の膜を450℃の温度に保持した真空オーブン中で60分間加熱、焼成して、塗膜を硬化した。硬化塗膜の表面は滑らかであり、塗膜にはハジキやムラの発生は見られなかった。硬化膜の耐熱性は600℃以上であり、比誘電率は2.8であった。

### 【0092】実施例5

溶解抑止基を有するアルコキシシランとして下記構造式で表される化合物142部とメチルトリメトキシシラン61部と金属キレート化合物としてジイソプロポキシチタンビスエチルアセチルアセテート(純度78%)0.7部と有機溶媒としてプロピレングリコールモノプロピルエーテル250部とを混合した後、60℃に加温した。

【0093】 【化30】

【0094】前記反応溶液をスターラーで攪拌しながら、イオン交換水40部とプロピレングリコールモノプロピルエーテル50部との混合物を、60℃、1時間で添加した。さらに60℃、10時間の条件で反応させた。ついでアセチルアセトン27部を添加した後、減圧下40℃で濃縮後プロピレングリコールモノプロピルエーテルで希釈し、固形分濃度15%になるように調整した。光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレートを上記溶液の固形分に対して5wt%になるように添加した。次に溶解抑制剤として下記構造式で表される化合物を固形分に対して10wt%になるように添加した。

【0095】 【化31】

【0096】この溶液をシリコンウェハー上にスピンコート法により1500回転/分で塗布した。膜厚は約0.3μmであった。つづいてホットプレート上で90℃、60秒秒間プリベークを行った。こうして得られたウェハー上の塗布膜をKrFエキシマステッパによって照射量200mJ/cm²で露光した後、90℃、60

科間PEBを行った。続いて、アルカリ溶液である2.38%TMAH水溶液を用いて60种間現像し、純水で30种間リンスした。この結果0.3μmライン・アンド・スペースパターンを形成することができた。このパターンのプロファイルは矩形状であり良好なパターン形状を有していた。得られたパターン状の膜を450℃の温度に保持した真空オーブン中で60分間加熱、焼成して、塗膜を硬化した。硬化塗膜の表面は滑らかであり、塗膜にはハジキやムラの発生は見られなかった。硬化膜の耐熱性は600℃以上であり、比誘電率は2.8であった。

### 【0097】実施例6

実施例1で調製した組成物に水溶性化合物として2-ニ トロアニリンを固形物に対して0.5wt%添加した。 この溶液をシリコンウェハー上にスピンコート法により 1500回転/分で塗布した。膜厚は約0.3μmであ った。つづいてホットプレート上で90℃、60秒間プ リベークを行った。こうして得られたウェハー上の塗布 膜をKrFエキシマステッパによって照射量200mJ /cm²で露光した後、90℃、60秒PEBを行っ た。続いてアルカリ水溶液である2.38%TMAH水 溶液を用いて60秒間現像し、純水で30秒間リンスし た。この結果O. 3 µ m ライン・アンド・スペースパタ ーンを形成することができた。このパターンを450℃ の温度に保持した真空オーブン中で60分間加熱、焼成 して、塗膜を硬化した。硬化塗膜の表面は滑らかであ り、塗膜にはハジキやムラの発生は見られなかった。硬 化膜の耐熱性は600℃以上であり、比誘電率は2.8 であった。なお、実施例1~6の感光性組成物の保存性 は、いずれも良好であった。

### 【0098】比較例1

アルキルアルコキシシランとしてメチルトリメトキシシ ラン203部と金属キレート化合物としてジイソプロポ キシチタンピスエチルアセチルアセテート (純度78 %) 0. 7部と有機溶媒としてプロピレングリコールモ ノプロピルエーテル250部とを混合した後、60℃に 加温した。反応溶液をスターラーで撹拌しながら、イオ ン交換水40部とプロピレングリコールモノプロピルエ ーテル50部との混合物を、60℃、1時間で添加し た。さらに60℃、10時間の条件で反応させた。つい でアセチルアセトン27部を添加した後、減圧下40℃ で濃縮後プロピレングリコールモノプロピルエーテルで 希釈し、固形分濃度15%になるように調整した。この 溶液をシリコンウエハー上にスピンコート法により15 00回転/分で塗布した。膜厚は約0.3 μmであっ た。つづいてホットプレート上で90℃、60秒間プリ ベークを行った。こうして得られたウェハー上の塗布膜 をKrFエキシマステッパによって照射量200mJ/ cm²で露光した後、90℃、60秒間PEBを行っ た。続いてアルカリ水溶液である2・38%TMAH水 溶液を用いて60秒間現像し、純水で80秒間リンスしたが、現像は進まずパターンはまったく得られなかった。

### [0099]

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の感光性組成物を用いることにより、ハジキやムラがなく、均一な膜厚を有する塗膜を薄膜トランジスタや配線を有する半導体基板などの基板上に形成することができ、またこの塗膜を露光、現像することにより、パターン形状の良好

な超微細パターンを高解像度で形成することが可能で、 得られた超微細パターンを焼成することにより、高耐熱 性で低誘電率を有し、半導体装置の層間絶縁膜として適 した、あるいはエッチングレジストとして適した硬化膜 を形成することができる。したがって、パターン状となった高耐熱性の層間絶縁膜などの膜を、気相エッチング を含むエッチング技術によることなく簡便に形成することができる。また、本発明の感光性組成物は、保存安定 性などにも優れていた。

### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

(参考)

C08L 85/00 G03F 7/11

HO1L 21/312

C08L 85/00 G03F 7/11 H01L 21/312

С

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA18 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB41

DA40 FA17

4J002 CP03W CQ03X ED027 EE047

EQ018 ES008 EU028 EU038

EU188 EV048 EV248 EV288

EV298 FD146 FD148 FD208

GP03

5F058 AC03 AC07 AD05 AD08 AF04 AG01 AG09 AH02 D

\* NOTICES \* FEB 2 1 2006

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

### **CLAIMS**

### [Claim(s)]

[Claim 1] (A) The hydrolyzate of a compound expressed with the following general formula (1) and/or its partial condensate, and R1n Si(OR2)4-n (1)

(You may differ, even if R1 and R2 are the same, and the alkyl group of carbon numbers 1-5 or the aryl group of carbon numbers 6-20 is shown, respectively, and n expresses the integer of 0-2.)

- (B) Metal chelate compound and R3t M(OR4) s-t (2) which are expressed with the following general formula (2)
- (In R3, a chelating agent and M show a metal atom, R4 shows the alkyl group of carbon numbers 2-5, or the aryl group of carbon numbers 6-20, and s expresses the valence of M, and the integer of t1-s.)
- (C) The photosensitive constituent characterized by including the compound which generates an acid by the exposure of the compound which decomposes with an acid and generates an acid, and (D) light.
- [Claim 2] The photosensitive constituent characterized by a part of R1 of a general formula (1) being an acidolysis nature machine in the photosensitive constituent indicated by claim 1.
- [Claim 3] The photosensitive constituent with which it is characterized by the acidolysis nature machine of R1 being an aliphatic series alkyl carboxylic-acid derivative, an alicycle group carboxylic-acid derivative, or aromatic-carboxylic-acid derivative residue in the photosensitive constituent indicated by claim 2.
- [Claim 4] The photosensitive constituent characterized by a photosensitive constituent containing the water-soluble compound as a configuration stabilizing agent further in a photosensitive constituent according to claim 1 to 3.
- [Claim 5] The photosensitive constituent with which M in the metal chelate compound expressed with a general formula (2) is characterized by being at least one sort chosen from titanium, a zirconium, and aluminum in a photosensitive constituent according to claim 1 to 4.
- [Claim 6] The photosensitive constituent characterized by being the compound with which the water-soluble compound as a configuration stabilizing agent contains a nitro group in a photosensitive constituent given in either of claims 4 or 5.
- [Claim 7] The photosensitive constituent with which the photosensitive constituent concerned is further characterized by including (E) propylene glycol monoalkyl ether and/or (F) beta-diketone in a photosensitive constituent according to claim 1 to 6.
- [Claim 8] The photosensitive constituent characterized by propylene glycol monoalkyl ether being at least one sort chosen from propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, and the propylene glycol monobutyl ether in a photosensitive constituent according to claim 7.
- [Claim 9] The photosensitive constituent characterized by a photosensitive constituent being a photosensitive constituent for interlayer insulation film formation in a photosensitive constituent according to claim 1 to 8.
- [Claim 10] The formation approach of the interlayer insulation film characterized by calcinating after applying a photosensitive constituent according to claim 1 to 8 on substrates, such as a semi-conductor

substrate, and developing it after exposure. [Claim 11] The semiconductor device characterized by having the interlayer insulation film formed by the approach according to claim 10.

[Translation done.]

### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

### DETAILED DESCRIPTION

# [Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention] About the photosensitive constituent suitable for formation of an interlayer insulation film, further, this invention can form the paint film which has uniform thickness useful as interlayer insulation film formation ingredients, such as a semiconductor device, in a detail and, moreover has a low dielectric constant, and relates to the photosensitive constituent in which high resolution detailed patterning processing by light is possible.

[Description of the Prior Art] In manufacture of a semiconductor device and a liquid crystal display, in order to separate between the wiring layers of a multilayer interconnection electrically, the interlayer insulation film is used. Stable chemically and thermally excel in adhesion with that this interlayer insulation film is a low dielectric constant, its dielectric-breakdown electric field are high, and leakage current is low and a wiring material, and a mechanical strength is strong -- The stopping-power force as opposed to penetration of the moisture from the outside or alkali ion excluding the pollutant to LSI etc. is high. Moreover, it is required that it should have various properties -- it is easy to form a front face evenly even if irregularity is in a substrate, and the film of thickness suitable as an interlayer insulation film can be formed easily.

[0003] Various interlayer insulation film formation ingredients are developed in order to acquire such a property conventionally. And the ingredient of a diacid-ized silicon system, a silicon nitride system, and an organic resin system is widely known as these interlayer insulation film ingredient. Formation of the interlayer insulation film of a diacid-ized silicon system is formed by the CVD method, the applying method, the high density plasma method, etc., and the interlayer insulation film of a silicon nitride system is formed of the deposition from gaseous phases, such as a plasma-CVD method. Furthermore, as an interlayer insulation film of an organic resin system, polyimide or organic

SHIROKISAMPORIMA formed by the applying method is known.

[0004] As above-mentioned, etching is performed through the etching mask with which membranous formation was generally made by spreading or the deposition from a gaseous phase, and the interlaver insulation film was usually formed of the photoresist after this, and detailed patterns, such as a contact hole, are formed. Although the gas-phase-etching method is used as an etching method in order to form this detailed etching pattern, etching by the gas-phase-etching method has high equipment cost, and has the problem that processing speed is slow.

[0005] On the other hand, since an interlayer insulation film is put to an elevated temperature which exceeds 400 degrees C in a device production process, it does not bear the business by organic resin which is used for a general resist. From such a viewpoint, the silica system ceramic film is used abundantly in the semiconductor device, the liquid crystal display, the printed circuit board, etc. as a coat excellent in abrasion resistance besides thermal resistance, corrosion resistance, insulation, transparency, etc. When forming such silica system ceramic film by the applying method, alkoxysilane, the approach (JP,52-20825,B --) of applying and calcinating the solution of alkyl alkoxysilane, or its

hydrolyzate JP,55-34258,A, JP,58-28850,A, JP,63-241076,A, etc. further Alkoxysilane or an alkyl alkoxysilane compound, an organometallic compound, or metal chelate compound is hydrolyzed under existence of an organic solvent. The methods (JP,3-20377,A, JP,6-181201,A, WO 96/No. 00758 official report, JP,2000-256621,A, etc.) of applying and calcinating the coating liquid for oxide film formation which is made to carry out a polymerization and is obtained are learned. The thing of a polysilazane system besides the ingredient of these polysilane system is also known.

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is known by especially the oxide coat obtained by hydrolysis of a silane compound and a chelate compound choosing a specific solvent as an organic solvent of a film formation ingredient among the above-mentioned ingredients, and specifying the amount used more preferably that the interlayer insulation film which could carry out spreading formation of the paint film which has the suitable thickness as an interlayer insulation film by uniform thickness, and was excellent in a dielectric constant property, preservation stability, etc. will be obtained (JP,2000-256621,A). However, this oxide coat is also set like the formation fault of a detailed pattern, since the gas phase etching through a photoresist is used, as mentioned above, equipment cost is high and there is a problem that processing speed is slow.

[0007] For this reason, the formation approach of the interlayer insulation film ingredient which can form the interlayer insulation film which became pattern-like, and could carry out spreading formation of the paint film which moreover has the suitable thickness as an interlayer insulation film by uniform thickness, and was excellent in a dielectric constant property, preservation stability, etc., and the interlayer insulation film concerned is desired, without being based on the etching technique containing gas phase etching, in case the interlayer insulation film made into the shape of a pattern is formed.

[0008] this invention person hydrolyzes the hydrolyzate of a specific silane compound, and/or a partial condensate and a specific chelate compound under existence of an organic solvent, as a result of repeating research wholeheartedly. By making the compound which generates an acid by the exposure of the compound which decomposes into the constituent for film formation obtained by carrying out a polymerization with an acid, and generates an acid, and actinic rays contain, and carrying out pattern exposure of this Resolution finds out that the interlayer insulation film of the shape of a pattern which was moreover highly excellent in membranous homogeneity, a dielectric constant property, and preservation stability can be formed, and reaches this invention.

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is the (A) general formula (1).; R1n Si(OR2)4-n (1)

(-- you may differ, even if R1 and R2 are the same, and the alkyl group of carbon numbers 1-5 or the aryl group of carbon numbers 6-20 is shown, respectively, and n expresses the integer of 0-2.) -- the hydrolyzate of a compound expressed and/or its partial condensate, and (B) general formula (2); R3t M(OR4)s-t (2)

(In R3, a chelating agent and M show a metal atom and R4 shows the alkyl group of carbon numbers 2-5, or the aryl group of carbon numbers 6-20.) s expresses the valence of M, and the integer of t1-s. The metal chelate compound expressed, the compound which decomposes with the (C) acid and generates an acid (it is hereafter called a "dissolution inhibitor".) And the compound which generates an acid by the exposure of (D) actinic rays (it is hereafter called a "photo-oxide generating agent".) The photosensitive constituent characterized by containing is offered.

[0010] Moreover, this invention offers the photosensitive constituent characterized by a part of R1 in general formula (1) type being an acidolysis nature machine in the above-mentioned photosensitive constituent.

[0011] Moreover, this invention offers the photosensitive constituent characterized by the photosensitive constituent of one of the above being a photosensitive constituent for interlayer insulation film formation.

[0012] Moreover, the formation approach of the interlayer insulation film characterized by calcinating it

after this invention applies the above-mentioned photosensitive constituent to a semi-conductor substrate and develops it after exposure is offered.

[0013] Moreover, this invention offers the semiconductor device characterized by having the interlayer insulation film formed by the formation approach of the above-mentioned interlayer insulation film. [0014] It is as following when the desirable mode of the photosensitive constituent for interlayer insulation film formation of this invention is listed. However, this desirable mode does not limit the range of this invention.

[0015] [1] The constituent for interlayer insulation film formation with which it is characterized by the acidolysis nature machine which constitutes a part of R1 of a general formula (1) being an aliphatic series alkyl carboxylic-acid derivative, an alicycle group carboxylic-acid derivative, or aromatic-carboxylic-acid derivative residue in the photosensitive constituent for interlayer insulation film formation of said publication.

[0016] [2] The photosensitive constituent for interlayer insulation film formation characterized by including the water-soluble compound as a configuration stabilizing agent further in the photosensitive constituent for interlayer insulation film formation of said publication.

[0017] [3] The photosensitive constituent for interlayer insulation film formation with which M in the metal chelate compound expressed with a general formula (2) is characterized by being at least one sort chosen from titanium, a zirconium, and aluminum in the photosensitive constituent for interlayer insulation film formation of said publication.

[0018] [4] The photosensitive constituent for interlayer insulation film formation characterized by being the compound with which the water-soluble compound as a configuration stabilizing agent contains a nitro group in the photosensitive constituent for interlayer insulation film formation of said publication. [0019] [5] The constituent for photosensitive interlayer insulation films with which the photosensitive constituent concerned is further characterized by including (E) propylene glycol monoalkyl ether and/or (F) beta-diketone in the photosensitive constituent for interlayer insulation film formation of said publication.

[0020] [6] The constituent for photosensitive interlayer insulation films characterized by propylene glycol monoalkyl ether being at least one sort chosen from propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, and the propylene glycol monobutyl ether in the photosensitive constituent for interlayer insulation film formation of said publication.

[0021] Hereafter, this invention is further explained to a detail. first, as a compound expressed with the general formula (1) used with the photosensitive constituent of this invention Specifically A tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra--n-propoxysilane, Tetra--iso-propoxysilane, a tetra--nbutoxy gardenia fruit run, A tetra--s-butoxy gardenia fruit run, a tetra--t-butoxy gardenia fruit run, a tetra-phenoxy silane, Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, methyl tree n-propoxysilane, A methyl triisopropoxy silane, a methyl tree n-butoxy run, Methyl tree s-butoxysilane, methyl tree tbutoxysilane, Methyl triphenoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, Ethyl tree npropoxysilane, an ethyl triisopropoxy silane, Ethyl tree n-butoxysilane, ethyl tree s-butoxysilane, Ethyl tree t-butoxysilane, ethyl triphenoxysilane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tree n-propoxysilane, n-propyl triisopropoxy silane, n-propyl tree n-butoxysilane, n-propyl tree sbutoxysilane, n-propyl tree t-butoxysilane, n-propyl triphenoxysilane, isopropyl trimethoxy silane, Isopropyl triethoxy silane, isopropyl tree n-propoxysilane, An isopropyl triisopropoxy silane, isopropyl tree n-butoxysilane, Isopropyl tree s-butoxysilane, isopropyl tree t-butoxysilane, Isopropyl triphenoxysilane, n-butyltrimethoxysilane, N-butyltriethoxysilane, n-butyl tree n-propoxysilane, n-butyl triisopropoxy silane, n-butyl tree n-butoxysilane, n-butyl tree s-butoxysilane, n-butyl tree t-butoxysilane, n-butyl triphenoxysilane, s-butyltrimethoxysilane, s-butyl iso triethoxysilane, s-butyl tree npropoxysilane, s-butyl triisopropoxy silane, s-butyl tree n-butoxysilane, s-butyl tree s-butoxysilane, sbutyl tree t-butoxysilane, s-butyl triphenoxysilane, t-butyltrimethoxysilane, T-butyltriethoxysilane, t-BUCHIRUTO-n-propoxysilane, t-butyl triisopropoxy silane, t-butyl tree n-butoxysilane, t-butyl tree sbutoxysilane, t-butyl tree t-butoxysilane, t-butyl triphenoxysilane, phenyltrimethoxysilane,

phenyltriethoxysilane, Phenyl tree n-propoxysilane, a phenyl triisopropoxy silane, Phenyl tree nbutoxysilane, phenyl tree s-butoxysilane, Phenyl tree t-butoxysilane, phenyl triphenoxysilane, Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, JIMECHIRUJI-n-propoxysilane, Dimethyl diisopropoxysilane, JIMECHIRUJI-n-butoxysilane, JIMECHIRUJI-s-butoxysilane, JIMECHIRUJI-tbutoxysilane, A JIMECHIRUJI phenoxy silane, diethyldimethoxysilane, diethyldiethoxysilane, JIECHIRUJI-n-propoxysilane, diethyl diisopropoxysilane, JIECHIRUJI-n-butoxysilane, JIECHIRUJI-sbutoxysilane, JIECHIRUJI-t-butoxysilane, a JIECHIRUJI phenoxy silane, G n-propyl dimethoxysilane, Di-n-propyl diethoxysilane, G n-pro PIRUJI-n-propoxysilane, G n-propyl diisopropoxysilane, G n-pro PIRUJI-n-butoxysilane, G n-pro PIRUJI-s-butoxysilane, G n-pro PIRUJI-t-butoxysilane, A G n-pro PIRUJI-phenoxy silane, diisopropyl dimethoxysilane, Diisopropyl diethoxysilane, JIISOPUROPIRUJIn-propoxysilane, Diisopropyl diisopropoxysilane, JIISOPUROPIRUJI-n-butoxysilane, JIISOPUROPIRUJI-s-butoxysilane, JIISOPUROPIRUJI-t-butoxysilane, A diisopropyl JIFENOKI gardenia fruit run, di-n-butyl dimethoxysilane, Di-n-butyl diethoxysilane, G n-BUCHIRUJI-npropoxysilane, Di-n-butyl diisopropoxysilane, G n-BUCHIRUJI-n-butoxysilane, G n-BUCHIRUJI-sbutoxysilane, G n-BUCHIRUJI-t-butoxysilane, A G n-BUCHIRUJI-phenoxy silane, G s-butyl dimethoxysilane, G s-butyl diethoxysilane, G s-BUCHIRUJI-n-propoxysilane, G s-butyl diisopropoxysilane, G s-BUCHIRUJI-n-butoxysilane, G s-BUCHIRUJI-s-butoxysilane, G s-BUCHIRUJI-t-butoxysilane, A G s-BUCHIRUJI-phenoxy silane, G t-butyl dimethoxysilane, G t-butyl diethoxysilane, G t-BUCHIRUJI-n-propoxysilane, G t-butyl diisopropoxysilane, G t-BUCHIRUJI-nbutoxysilane, G t-BUCHIRUJI-s-butoxysilane, G t-BUCHIRUJI-t-butoxysilane, A G t-BUCHIRUJIphenoxy silane, diphenyldimethoxysilane, A JIFENIRUJI-ethoxy silane, JIFENIRUJI-n-propoxysilane, Diphenyl diisopropoxysilane, JIFENIRUJI-n-butoxysilane, JIFENIRUJI-s-butoxysilane, JIFENIRUJI-tbutoxysilane, A diphenyl JIFENOKI gardenia fruit run, divinyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, One sort, such as gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, gamma-trifluoropropyl trimetoxysilane, and gamma-trifluoropropyl triethoxysilane, or two sorts or more are mentioned. [0022] Moreover, as a metal in the metal chelate compound expressed with the above-mentioned general formula (2), titanium, aluminum, and a zirconium are desirable. As an example of metal chelate compound expressed with a general formula (2) TORIETOKISHI monochrome (acetylacetonato) titanium, tree n-propoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Triisopropoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, tree n-butoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Tree s-butoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, tree t-butoxy monochrome (acetylacetonato) titanium, Diethoxy screw (acetylacetonato) titanium, G n-propoxy screw (acetylacetonato) titanium, JIISO propoxy screw (acetylacetonato) titanium, G n-butoxy screw (acetylacetonato) titanium, G s-butoxy screw (acetylacetonato) titanium, G t-butoxy screw (acetylacetonato) titanium, Mono-ethoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod n-propoxy tris (acetylacetonato) titanium, Mono-isopropoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod n-butoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod s-butoxy tris (acetylacetonato) titanium, Monod t-butoxy tris (acetylacetonato) titanium, Tetrakis (acetylacetonato) titanium, TORIETOKISHI monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Tree n-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, triisopropoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Tree n-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, tree s-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium. Tree t-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, diethoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, G n-propoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, JIISO propoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, G n-butoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, G s-butoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, G t-butoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium, mono-ethoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod n-propoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Mono-isopropoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod n-butoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod s-butoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Monod t-butoxy tris (ethyl acetoacetate) titanium, Tetrakis (ethyl acetoacetate) titanium, monochrome (acetylacetonato) tris (ethyl acetoacetate) titanium, Screw (acetylacetonato) screw (ethyl acetoacetate) titanium, Tris (acetylacetonato) monochrome (ethyl acetoacetate) titanium, Titanium chelate compound of \*\*; A TORIETOKISHI monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree n-propoxy monochrome

(acetylacetonato) zirconium, A triisopropoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree n-butoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree s-butoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A tree t-butoxy monochrome (acetylacetonato) zirconium, A diethoxy screw (acetylacetonato) zirconium, a G n-propoxy screw (acetylacetonato) zirconium, A JIISO propoxy screw (acetylacetonato) zirconium, a G n-butoxy screw (acetylacetonato) zirconium, A G s-butoxy screw (acetylacetonato) zirconium, a G t-butoxy screw (acetylacetonato) zirconium, A mono-ethoxy tris (acetylacetonato) zirconium, a Monod n-propoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A mono-isopropoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod n-butoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod s-butoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A Monod t-butoxy tris (acetylacetonato) zirconium, A tetrakis (acetylacetonato) zirconium, a TORIETOKISHI monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree n-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A triisopropoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree n-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree s-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A tree t-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, A diethoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, a G n-propoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, A JIISO propoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, a G n-butoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, a G s-butoxy screw (ethyl) An acetoacetate zirconium, a G t-butoxy screw (ethyl acetoacetate) zirconium, A mono-ethoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, a Monod n-propoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A monoisopropoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod n-butoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod s-butoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A Monod t-butoxy tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A tetrakis (ethyl acetoacetate) zirconium, a monochrome (acetylacetonato) tris (ethyl acetoacetate) zirconium, A screw (acetylacetonato) screw (ethyl acetoacetate) zirconium, A tris (acetylacetonato) monochrome (ethyl acetoacetate) zirconium, The zirconium chelate compound of \*\*; TORIETOKISHI monochrome (acetylacetonato) aluminum, Tree n-propoxy monochrome (acetylacetonato) aluminum, Triisopropoxy monochrome (acetylacetonato) aluminum, Tree n-butoxy monochrome (acetylacetonato) aluminum, Tree s-butoxy monochrome (acetylacetonato) aluminum, Tree t-butoxy monochrome (acetylacetonato) aluminum, Diethoxy screw (acetylacetonato) aluminum, G n-propoxy screw (acetylacetonato) aluminum, JIISO propoxy screw (acetylacetonato) aluminum, G nbutoxy screw (acetylacetonato) aluminum, G s-butoxy screw (acetylacetonato) aluminum, G t-butoxy screw (acetylacetonato) aluminum, Mono-ethoxy tris (acetylacetonato) aluminum, Monod n-propoxy tris (acetylacetonato) aluminum, Mono-isopropoxy tris (acetylacetonato) aluminum, Monod n-butoxy tris (acetylacetonato) aluminum, Monod s-butoxy tris (acetylacetonato) aluminum, Monod t-butoxy tris (acetylacetonato) aluminum, Tetrakis (acetylacetonato) aluminum, TORIETOKISHI monochrome (ethyl acetoacetate) aluminum, Tree n-propoxy monochrome (ethyl acetoacetate) aluminum, Triisopropoxy monochrome (ethyl acetoacetate) aluminum, Tree n-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) aluminum, Tree s-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) aluminum, Tree t-butoxy monochrome (ethyl acetoacetate) aluminum, Diethoxy screw (ethyl acetoacetate) aluminum, G n-propoxy screw (ethyl acetoacetate) aluminum, JIISO propoxy screw (ethyl acetoacetate) aluminum, G n-butoxy screw (ethyl acetoacetate) aluminum, G s-butoxy screw (ethyl acetoacetate) aluminum, G t-butoxy screw (ethyl acetoacetate) aluminum, Mono-ethoxy tris (ethyl acetoacetate) aluminum, Monod n-propoxy tris (ethyl acetoacetate) aluminum, Mono-isopropoxy tris (ethyl acetoacetate) aluminum, Monod n-butoxy tris (ethyl acetoacetate) aluminum, Monod s-butoxy tris (ethyl acetoacetate) aluminum, Monod t-butoxy tris (ethyl acetoacetate) aluminum, Tetrakis (ethyl acetoacetate) aluminum, monochrome (acetylacetonato) tris (ethyl acetoacetate) aluminum, One sort, such as aluminum chelate compound [, such as screw (acetylacetonato) screw (ethyl acetoacetate) aluminum and tris (acetylacetonato) monochrome (ethyl acetoacetate) aluminum, ];, or two sorts or more are mentioned.

[0023] moreover, the hydrolyzate of the alkyl alkoxysilane to which the amount of the metal chelate compound used expressed with a general formula (2) is expressed with a general formula (1) and/or its partial condensate 100 weight section -- receiving -- usually -- the 0.5 - 300 weight section -- it is the value of the 1 - 100 weight section within the limits more preferably.

[0024] In this invention, the compound expressed with the following general formula (3) is mentioned as a dissolution inhibitor, for example.

## R11-Y11-R12(3)

R11 is chosen from the group which consists of a permutation or an unsubstituted aliphatic series radical and a permutation, or an unsubstituted aromatic series radical among the above-mentioned general formula (3) -- having -- Y11 -- COO, OCO, OSO2, SO2, OCOO, and OCH2 -- it is COO or O, and R12 is a permutation or an unsubstituted aliphatic series radical, and expresses the radical which hydrogen permuted by beta carbon. A compound as shown below is mentioned as an example of the dissolution inhibitor which can be used in this invention.

[0025]

[Formula 1] 
$$CH_2$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_4$   $CH_5$   $CH_5$   $CH_5$   $CH_5$   $CH_6$   $CH_7$   $CH_8$   $CH$ 

[0026] [Formula 2]

[0027] [Formula 3]

[0028] In addition, in the constituent of this invention, it is good also as a radical which decomposes a part of R1 in a general formula (1) with an acid, and it not only blends the compound which decomposes with an acid which was mentioned above and may generate an acid as a dissolution inhibitor, but generates an acid.

[0029] In this invention; an onium salt, a halogen content compound, quinone diazide, a sulfone compound, a sulfonic-acid compound, a nitrobenzyl compound, etc. are mentioned as a photo-oxide generating agent, for example. As an onium salt, sulfonium salt, iodonium salt, and diazonium salt can be mentioned. More specifically, 3, 3', and a compound as shown in 4, a 4'-tetrapod (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone, and the following are mentioned.

[0030]

[Formula 4]

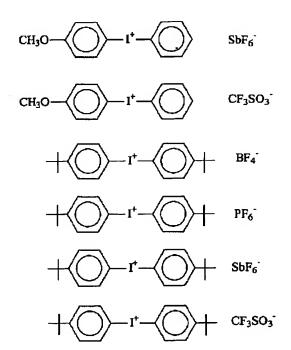
[0033] [Formula 7]

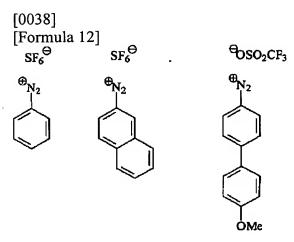
$$\begin{array}{c|c} & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\$$

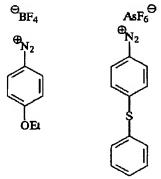
[0034] [Formula 8]

[0035] [Formula 9]

[0037] [Formula 11]







[0039] [Formula 13]

[0040] [Formula 14]

[0041] [Formula 15]

[0043] NA expresses naphthoquinonediazide among a formula. [0044]

[Formula 17]

$$\begin{array}{c} CH_{3} \longrightarrow \\ CH_{4} \longrightarrow \\ CH_{5} \longrightarrow \\ CH_{$$

[0046] [Formula 19]

[0047] [Formula 20]

$$O_2N$$
 $O_2N$ 
 $O_2$ 
 $CH_2OSO_2$ 
 $CH_3$ 
 $OSO_2CH_3$ 
 $OSO_2CH_3$ 

[0048] [Formula 21]

[0049] [Formula 22]

[0052] As for the loadings of such a photo-oxide generating agent, it is desirable to consider as 0.1 - 30 % of the weight and further 1 - 10 % of the weight to the weight of all constituents. There are few amounts of the acid generated at the time of exposure as said photo-oxide generating agent is less than 0.1 % of the weight, and there is a possibility that a reaction may not fully occur. On the other hand, if a photo-oxide generating agent exceeds 30 % of the weight, film properties, such as reinforcement and surface smoothness, will deteriorate.

[0053] The photosensitive constituent by this invention may contain the configuration stabilizing agent further. A configuration stabilizing agent means the compound which can make the side attachment wall of the pattern cross section formed of removal of the optical exposure section make it steep here. A water-soluble compound can be mentioned as this configuration stabilizing agent. If a water-soluble compound is added to a photosensitive constituent, the hydrophobicity of a photosensitive paint film will fall and access of the moisture from the paint film front face which is in contact with the water ambient atmosphere to the interior of a paint film will be promoted. For this reason, it becomes small, the difference in a generation rate, i.e., the sensibility difference, of silanol association of a between near the substrate interface near the front face of a paint film. If it does so, exposure light energy required to fully carry out dissolution removal of the paint film part equivalent to mask opening to near the substrate interface can be reduced, as a result the amount of the "exudation light" to a mask electric shielding part can be reduced. Even if the part to which the amount of "exudation light" fell is the part concerned which it is "stain and is indirectly irradiated by optical", in order that silanol association may not generate, dissolution removal of it is not carried out at the time of development. Consequently, when the dissolution removal part in a mask electric shielding part decreases, the side attachment wall of a pattern cross section makes it steep.

[0054] If such a water-soluble compound is meltable in acid water or basic water even if it is insoluble in neutral water, it is useful. It is because the radiant ray exposure section will serve as acidity with the acid generated from the photo-oxide generating agent if this is meltable in acid water, and is because the permeability of a developer will be promoted at the time of the development by the alkali water solution if meltable in basic water. In any case, access of the moisture from a paint film front face to the interior of a paint film is promoted, and, thereby, the sensibility difference of a between near the substrate interface near the front face of a paint film becomes small.

[0055] The water-soluble compound by this invention may be a monomer, or may be a polymer. Water-soluble extent of the water-soluble compound concerned does not necessarily need to be [ that what is necessary is just to show the solubility of about 0.01g / 100 mLs or more to either neutral water, acid water or basic water ] easily dissolvable. In addition, since it is desirable to mix a photosensitive

constituent to homogeneity, the water-soluble compound concerned needs to show sufficient miscibility also to the hydrolyzate of the compound expressed with a general formula (1) and/or its partial condensate, or its solvent.

[0056] As an example of such a water-soluble compound, 2-nitroaniline, 3-nitroaniline, 4-nitroaniline, 2-nitro-4-toluidine, 4-nitro2-toluidine, 5-nitro-2-toluidine, 6-nitro-2-toluidine, 4-nitrobenzene-azo-ORUCHI Norian and 1-(4-nitrobenzene sulfonyl)-1H- 1, 2, and 4-triazole -- 5-nitrobenzimidazole, 4-nitrobenzene acetate, 2-nitrobenzyl alcohol, 3-nitrobenzyl alcohol, 4-nitrobenzyl alcohol, a nitro cyclohexane, 1-nitropropane, 2-nitropropane, nifedipine, 2, 7-dinitro Fluon, 2 and 7-dinitro-9-full -- me -- non, 3, and 3'-dinitro-9-full -- me -- non A - dinitro benzophenone, and 3 and 3 '3, 4'-dinitro benzophenone, Propylene carbonate, ethylene carbonate, an amide compound like a trifluoro acetamide, trifluoroacetic acid ammonium salt, a water-soluble acrylic polymer, water-soluble epoxy polymer, a water-soluble melamine polymer, etc. are mentioned. Especially water-soluble suitable compounds are 2-nitroaniline, 3-nitroaniline, 4-nitroaniline, 2-nitro-4-toluidine, propylene carbonate, ethylene carbonate, and a water-soluble acrylic polymer.

[0057] As for the addition of the water-soluble compound as a configuration stabilizing agent, it is desirable to contain at 0.01 - 50% of the weight of a rate to the weight of all constituents. When [ than 50 % of the weight ] more [ the inclination improvement effect of a pattern side attachment wall is small when there are few contents of a water-soluble compound than 0.01 % of the weight, and / on the contrary ], the film physical properties after development are made to generate which problem with insufficient flaw and reinforcement, although the optimal mixing ratio changes with properties of each water-soluble compound. The amount to the hydrolyzate and/or its partial condensate of the compound expressed with the general formula (1) of a water-soluble compound is 0.1 - 30 % of the weight more preferably 0.05 to 40% of the weight.

[0058] As a solvent used for the photosensitive constituent for interlayer insulation films of this invention, propylene glycol monoalkyl ether is desirable. As an example of propylene glycol monoalkyl ether, one sort, such as propylene glycol monomethyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, the propylene glycol monopropyl ether, the propylene glycol monophenyl ether, or two sorts or more are mentioned, and especially the propylene glycol monopropyl ether is desirable.

[0059] Moreover, little mixing use of the solvents, such as an ester system and an amide system, can be carried out with propylene glycol monoalkyl ether. It is desirable the 20 - 4000 weight section and to make preferably the amount of the solvent used in this invention into the value of the 100 - 2000 weight section within the limits to the hydrolyzate of the alkyl alkoxysilane expressed with a general formula (1) and/or its partial condensate 100 weight section in the case of for example, propylene glycol monoalkyl ether.

[0060] Furthermore, it is desirable to use beta-diketone with the above-mentioned propylene glycol monoalkyl ether as a solvent in the photosensitive constituent for interlayer insulation films of this invention. As a desirable example of beta-diketone, an acetylacetone, 2, 4-hexane dione, 2, 4-heptane dione, 3, 5-heptane dione, 2, 4-octane dione, 3, 5-octane dione, 2, 4-nonane dione, the 5-methyl -2, 4-hexane dione, 2, 2 and 6, 6-tetramethyl - 3, 5-heptane dione, 1, 1, 1, 5 and 5, 5-hexafluoro - 2 and 4-heptane dione etc. is mentioned. Such beta-diketones are independent or are used by two or more sorts of concomitant use. Although especially the amount of beta-diketone used is not limited, its thing of all solvents especially considered as 3 - 30 % of the weight is desirable one to 50% of the weight. If beta-diketone is added in such range, while preservation stability fixed about a constituent will be acquired, there are few possibilities that the properties of a photosensitive constituent, such as paint film homogeneity, may fall.

[0061] Sensitizing dye may be added by the photosensitive constituent for interlayer insulation films of this invention. For example, there is what has the excitation wavelength region of photo-oxide generating agent itself shorter than about 330nm like 3, 3', 4, and a 4'-tetrapod (t-butylperoxy carbonyl) benzophenone. In such a photo-oxide generating agent, in performing an optical exposure using excimer lasers, such as a KrF system (248nm) and an ArF system (193nm), since a photo-oxide generating agent

is excited directly, sensitizing dye does not have the need. However, when using the cheap light sources, such as a high pressure mercury vapor lamp (360-430nm), a photo-oxide generating agent can be indirectly excited by combining the sensitizing dye excited in the wavelength region concerned. Thus, patterning using the cheap light source in ordinary use of the photosensitive constituent of this invention becomes possible by combining sensitizing dye.

[0062] As sensitizing dye which can be used for the photosensitive constituent for interlayer insulation films of this invention A coumarin, keto coumarins and those derivatives, thio pyrylium salt, etc. specifically p-screw (o-methyl styryl) benzene, 7-dimethylamino-4-methyl quinolone -2, a 7-amino-4-methyl coumarin, 4, a 6-dimethyl-7-ethylamino coumarin, 2 -(p-dimethylaminostyryl)- Pyridyl methyl iodide, 7-diethylamino coumarin, a 7-diethylamino-4-methyl coumarin, 2, 3, 5, 6-1H, 9, 9a, a 4H-tetrahydro-8-methyl kino RIJINO-<1-gh> coumarin, A 7-diethylamino-4-trifluoromethyl coumarin, a 7-dimethylamino-4-trifluoromethyl coumarin, 2, 3 and 5, 6-1H, 9, 9a, a 4H-tetrahydro-9-KARUBO ethoxy kino RIJINO-<1-gh> coumarin, 3-(2'-N-methyl benzimidazolyl)-7-N and N-diethylamino coumarin, An N-methyl-4-trifluoromethyl piperidino-<3 and 2-g> coumarin, 2 -(p-dimethylaminostyryl)- Benzothiazolyl ethyl iodide, 3-(2'-benzimidazolyl)-7-N and N-diethylamino coumarin, the pyrylium salt expressed with a bottom type to a list, and thio pyrylium salt are mentioned.

[Formula 25]

Х	Rı	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Y
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н	BF <sub>4</sub>
S	OC₄H,	н	Н	BF <sub>4</sub>
S	OC4H,	OCH3	осн₃	BF4
S	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	BF <sub>4</sub>
s	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	н	Н	C 1 O 3
S	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	н .	Н	SbF <sub>6</sub>

[0064] The following compounds are mentioned as an example of still more nearly another sensitizing dye.

[0065]

[Formula 26]

$$\begin{array}{c} & & & \\$$

[0066] Especially suitable sensitizing dye is a 7-diethylamino-4-methyl coumarin and a 7-diethylamino-4-trifluoromethyl coumarin. What is necessary is just to make the above-mentioned sensitizing dye contain in 1 - 20% of the weight of an amount preferably 0.05 to 50% of the weight generally among the photosensitive constituent by this invention to the hydrolyzate and/or its partial condensate weight of the compound expressed with a general formula (1), when adding sensitizing dye.

[0067] When sensitizing dye is mixed to the photosensitive constituent by this invention, the coat obtained may color. However, when manufacturing the interlayer insulation film by which patterning was carried out using the photosensitive constituent of this invention and applying this to a display device etc., it may be the need that the interlayer insulation film after baking is transparent to the light. Even in such a case, it is able for the photo-oxide generating agent contained in the photosensitive constituent of this invention to disassemble sensitizing dye at the time of coat baking, and to carry out the rarefaction of the interlayer insulation film after baking at it.

[0068] Furthermore, although it does not participate in the photoreaction directly, a much more transparent interlayer insulation film can be obtained by adding separately the oxidation catalyst which

makes sensitizing dye disassemble at the time of coat baking to the photosensitive constituent of this invention. As an example of such an oxidation catalyst, metaled organic compounds, particles, etc., such as propionic-acid palladium, acetylacetonato platinum, ethyl acetonato platinum, a palladium particle, and a platinum particle, are mentioned. What is necessary is just to make it contain in 0.1 - 5% of the weight of an amount preferably 0.05 to 10% of the weight generally among the photosensitive constituent by this invention to the hydrolyzate and/or its partial condensate mass of the compound expressed with a general formula (1), when adding an oxidation catalyst. Moreover, unnecessary coloring matter is disassembled and decolorized by adding such an oxidation catalyst, and also ceramics-ization of the hydrolyzate of a compound expressed with a general formula (1) and/or its partial condensate can also be promoted.

[0069] Moreover, a suitable bulking agent and/or a suitable extending agent can be added to the photosensitive constituent by this invention if needed. As an example of a bulking agent, the particle of non-oxide system inorganic substances, such as oxide system inorganic substances including a silica, an alumina, a zirconia, and a mica or silicon carbide, and silicon nitride, etc. is mentioned. Moreover, depending on an application, addition of metal powder, such as aluminum, zinc, and copper, is also possible. these bulking agents are independent in the thing of various configurations, such as the shape of needlelike (a whisker is included.), a grain, and a scale, -- or two or more sorts can be mixed and it can use. Moreover, as for the magnitude of the particle of these bulking agents, it is desirable that it is smaller than thickness applicable at once. Moreover, the addition of a bulking agent is the range of 0.05 weight sections - 10 weight section to the hydrolyzate of a compound expressed with a general formula (1), and/or its partial condensate 1 weight section, and especially a desirable addition is the range of 0.2 weight section - 3 weight section.

[0070] Various pigments, a leveling agent, a defoaming agent, an antistatic agent, a \*\*\*\*\*\* collection agent, pH regulator, a dispersant, a surface treatment agent, a plasticizer, a dryer, and an antisagging agent may be added to the photosensitive constituent of this invention if needed.

[0071] In this invention, the approach of forming the patternized interlayer insulation film is also offered using the above-mentioned photosensitive constituent. That is, the patternized interlayer insulation film is formed by applying the above-mentioned photosensitive constituent for interlayer insulation films to a substrate first, forming the photosensitive constituent film, developing it after pattern exposure, and calcinating it.

[0072] Formation of the paint film of the photosensitive constituent in this invention can be performed by applying a photosensitive constituent on suitable substrates, such as a silicon substrate and a glass substrate, with the general method of application known conventionally, i.e., a DIP coat, a roll coat, a bar coat, brush coating, a spray coat, a flow coat, a spin coat, etc. Moreover, gravure spreading is also possible when substrate material is a film. Desiccation of a paint film can also be made into another process by request.

[0073] A paint film can be made into desired thickness 1 time or by applying repeatedly twice or more if needed. The range of thickness suitable about an interlayer insulation film is 0.5-4 micrometers. [0074] After forming the paint film of the photosensitive constituent of this invention, in order to dry this paint film and to decrease the subsequent amount of degasifying, it is desirable to prebake this paint film (heat-treatment). Generally, 40-200 degrees C, a prebaking process is 60-120 degrees C in temperature, and for 10 - 180 seconds, when based on a hot plate, when being preferably based on clean oven for 30 - 90 seconds, it can be preferably carried out for 5 - 15 minutes for 1 - 30 minutes. [0075] After forming the paint film of the photosensitive constituent of this invention and carrying out prebaking processing if needed, light is irradiated in the shape of a pattern at this paint film. As such the light source, a high pressure mercury vapor lamp, a low pressure mercury lamp, a metal halide lamp, an excimer laser, etc. can be used. It is common to use 25-430nm light (high pressure mercury vapor lamp) as an exposure light. Especially, in the case of a liquid crystal display, 430nm light is used in many cases. In such a case, when sensitizing dye is combined with the photosensitive constituent of this invention, an advantageous thing is as having mentioned above.

[0076] Although exposure luminous energy is based also on the light source or early thickness,

generally it is 5 - 4000 mJ/cm2. If [ than 4000 mJ/cm2 ] more [ a photo-oxide generating agent does not fully decompose if fewer than 5 mJ/cm2, and / on the contrary ], it may become the excess of exposure and generating of halation may be caused.

[0077] In order to irradiate in the shape of a pattern, if such a photo mask is this contractor, it is common knowledge that what is necessary is just to use a common photo mask. Generally a perimeter ambient atmosphere (inside of atmospheric air) and the ambient atmosphere which carried out enrichment of the oxygen content nitrogen-gas-atmosphere mind, then in order to promote decomposition of a photo-oxide generating agent although it was good may be used for the environment in the case of an exposure. In the exposure part of the photosensitive constituent which received the exposure in the shape of a pattern, an acid is generated from a photo-oxide generating agent, \*\*\*\* of a dissolution inhibitor happens further by the catalysis of this acid, and an acid is formed. After exposure, if required, BEKU (PEB) after exposure will be performed.

[0078] On the occasion of removal of the exposure part of a photosensitive constituent, i.e., development, an alkali water solution can be used as a developer. As such an alkali water solution, water solutions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), a specific silicate, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, are mentioned. It is convenient if you use about 2% of TMAH water solution which is an alkali developer of an industry standard in the development in this invention. Although the time amount which development takes is based also on thickness or a solvent, generally it is 0.5 - 3 minutes preferably for 0.1 to 5 minutes. Moreover, generally 20-50 degrees C of development temperature are 20-30 degrees C preferably. When the patternized photosensitive constituent film is what is used as an interlayer insulation film, it is desirable that a metal ion does not exist in a paint film, and, for this reason, the water solution of organic ammonium salt, such as TMAH, is desirable as a developer.

[0079] The exposure part of a photosensitive constituent is removed by development and patterning is completed. The patternized photosensitive constituent film can also be used as a photoresist with chemistry resistance strong as it is. By the configuration improvement-ized agent, the photoresist by this invention has high resolution, and, moreover, turns into a high photoresist of dry etching-proof nature. Since oxygen-proof plasma nature is high, especially the photoresist by this invention is very useful as alternate material of the silicon content resist in the two-layer resist method. After etching a lower layer or a substrate by using the photoresist by this invention as a protective coat, the photoresist used as no more use is removed. What is necessary is just to carry out dissolution removal at removal of the photoresist of this invention using an above-mentioned solvent.

[0080] In this invention, the patternized photosensitive constituent is calcinated and hardening of a paint film is performed. Thereby, interlayer insulation films, such as a semiconductor device of a low dielectric constant, can be formed with thermal resistance. Generally baking is performed at the temperature of 250-550 degrees C.

[0081]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited at all by the following examples.

[0082] After mixing the propylene GURIRORU monopropyl ether 250 section as the methyl trimetoxysilane 203 section and metal chelate compound as example 1 alkyl alkoxysilane as the diisopropoxytitanium BISUECHIRU acetyl acetate (78% of purity) 0.7 section, and an organic solvent, it warmed at 60 degrees C. The mixture of the ion-exchange-water 40 section and the propylene glycol monopropyl ether 50 section was added in 60 degrees C and 1 hour, stirring a reaction solution with a stirrer. It was made to react on 60 more degrees C and the conditions of 10 hours. Subsequently, after adding the acetylacetone 27 section, it diluted with 40 degrees C with the propylene glycol monopropyl ether after concentration under reduced pressure, and it prepared so that it might become 15% of solid content concentration. It added so that it might become 5wt(s)% in this solution to the solid content of the above-mentioned solution about triphenylsulfonium triflate as a photo-oxide generating agent. Next, the compound expressed with the following structure expression as a dissolution inhibitor was added so that it might become 10wt(s)% to solid content.

[0084] This solution was applied by 1500 revolutions per minute with the spin coat method on the silicon wafer. Thickness was about 0.3 micrometers. 90 degrees C and Puri \*\* 1 KU during 60 seconds were continuously performed on the hot plate. In this way, after exposing the spreading film on the obtained wafer by exposure 200 mJ/cm2 by the KrF excimer stepper, for [ PEB ] 90 degrees C and 60 seconds was performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using 2.38%TMAH water solution which is an alkali water solution, and with pure water, the rinse was carried out for 30 seconds, consequently 0.3-micrometer Rhine - and - tooth-space pattern were able to be formed. The profile of this pattern is a rectangle-like and had the good pattern configuration. In the vacuum oven held in temperature of 450 degrees C, it heated, the film of the shape of an acquired pattern was calcinated for 60 minutes, and the paint film was hardened. The front face of a hardening paint film is smooth, and generating of HAJIKI or nonuniformity was not looked at by the paint film. The thermal resistance of the hardening film was 600 degrees C or more, and specific inductive capacity was 2.7. [0085] It added so that it might become 5wt(s)% to the constituent prepared in the example 2 example 1 to solid content about a 7-diethylamino-4-methyl coumarin as sensitizing dye. This solution was applied by 1500 revolutions per minute with the spin coat method on the silicon wafer. Thickness was about 0.3 micrometers. 90 degrees C and Puri \*\*-KU during 60 seconds were continuously performed on the hot plate. In this way, after exposing the spreading film on the obtained wafer by exposure 200 mJ/cm2 by i line contact exposure, for [PEB] 90 degrees C and 60 seconds was performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using 2.38%TMAH water solution which is an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. As a result, 0.5-micrometer Rhine - and - toothspace pattern were able to be formed. The profile of this pattern is a rectangle-like and had the good pattern configuration. In the vacuum oven held in temperature of 450 degrees C, it heated, the film of the shape of an acquired pattern was calcinated for 60 minutes, and the paint film was hardened. The front face of a hardening paint film is smooth, and generating of HAJIKI or nonuniformity was not looked at by the paint film. The thermal resistance of the hardening film was 600 degrees C or more, and specific inductive capacity was 2.7.

[0086] It decomposed into the bottom of existence of example 3 acid, and after mixing [ as alkoxysilane which has the radical (a dissolution suppression radical is called hereafter) which may generate an acid ] the propylene glycol monopropyl ether 250 section as the diisopropoxytitanium BISUECHIRU acetyl acetate (78% of purity) 0.7 section, and an organic solvent as the compound 142 section and the methyl trimetoxysilane 61 section which are expressed with the following structure expression, and metal chelate compound, it warmed at 60 degrees C. [0087]

[0088] The mixture of the ion-exchange-water 40 section and the propylene glycol monopropyl ether 50 section was added in 60 degrees C and 1 hour, stirring said reaction solution with a stirrer. It was made to react on 60 more degrees C and the conditions of 10 hours. Subsequently, after adding the

acetylacetone 27 section, it diluted with 40 degrees C with the propylene glycol monopropyl ether after concentration under reduced pressure, and it adjusted so that it might become 15% of solid content concentration. As a photo-oxide generating agent, triphenylsulfonium triflate was added so that it might become 5wt(s)% to the solid content of the above-mentioned solution. Next, the compound expressed with the following structure expression as a dissolution inhibitor was added so that it might become 10wt(s)% to solid content.

[0089] [Formula 29]

[0090] This solution was applied by 1500 revolutions per minute with the spin coat method on the silicon wafer. Thickness was about 0.3 micrometers. 90 degrees C and Puri \*\*-KU during 60 seconds were continuously performed on the hot plate. In this way, after exposing the spreading film on the obtained wafer by exposure 200 mJ/cm2 by KrF excimer stepper exposure, 90 degree C of PEB(s) were performed for 60 seconds. Then, negatives were developed for 60 seconds using 2.38%TMAH water solution which is an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. As a result, 0.3-micrometer Rhine - and - tooth-space pattern were able to be formed. The profile of this pattern is a rectangle-like and had the good pattern configuration. In the vacuum oven held in temperature of 450 degrees C, it heated, the film of the shape of an acquired pattern was calcinated for 60 minutes, and the paint film was hardened. The front face of a hardening paint film is smooth, and generating of HAJIKI or nonuniformity was not looked at by the paint film. The thermal resistance of the hardening film was 600 degrees C or more, and specific inductive capacity was 2.8. [0091] It added so that it might become 5wt(s)% to the constituent prepared in the example 4 example 3 to solid content about a 7-diethylamino-4-methyl coumarin as sensitizing dye. This solution was applied by 1500 revolutions per minute with the spin coat method on the silicon wafer. Thickness was about 0.3 micrometers. 90 degrees C and Puri \*\*-KU during 60 seconds were continuously performed on the hot plate. In this way, after exposing the spreading film on the obtained wafer by exposure 200 mJ/cm2 by i line contact exposure, for [PEB] 90 degrees C and 60 seconds was performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using 2.38%TMAH water solution which is an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. As a result, 0.5-micrometer Rhine - and - toothspace pattern were able to be formed. The profile of this pattern is a rectangle-like and had the good pattern configuration. In the vacuum oven held in temperature of 450 degrees C, it heated, the film of the shape of an acquired pattern was calcinated for 60 minutes, and the paint film was hardened. The front face of a hardening paint film is smooth, and generating of HAJIKI or nonuniformity was not looked at by the paint film. The thermal resistance of the hardening film was 600 degrees C or more, and specific inductive capacity was 2.8.

[0092] After mixing the propylene glycol monopropyl ether 250 section as the diisopropoxytitanium BISUECHIRU acetyl acetate (78% of purity) 0.7 section, and an organic solvent as the compound 142 section and the methyl trimetoxysilane 61 section which are expressed with the following structure expression as alkoxysilane which has an example 5 dissolution suppression radical, and metal chelate compound, it warmed at 60 degrees C.

[0094] The mixture of the ion-exchange-water 40 section and the propylene glycol monopropyl ether 50 section was added in 60 degrees C and 1 hour, stirring said reaction solution with a stirrer. It was made to react on 60 more degrees C and the conditions of 10 hours. Subsequently, after adding the acetylacetone 27 section, it diluted with 40 degrees C with the propylene glycol monopropyl ether after concentration under reduced pressure, and it adjusted so that it might become 15% of solid content concentration. As a photo-oxide generating agent, triphenylsulfonium triflate was added so that it might become 5wt(s)% to the solid content of the above-mentioned solution. Next, the compound expressed with the following structure expression as a dissolution inhibitor was added so that it might become 10wt(s)% to solid content.

[0095]

[0096] This solution was applied by 1500 revolutions per minute with the spin coat method on the silicon wafer. Thickness was about 0.3 micrometers. 90 degrees C and prebaking during a 60-second second were continuously performed on the hot plate. In this way, after exposing the spreading film on the obtained wafer by exposure 200 mJ/cm2 by the KrF excimer stepper, for [PEB] 90 degrees C and 60 seconds was performed. Then, negatives were developed for 60 seconds using 2.38%TMAH water solution which is an alkali solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. As a result, 0.3-micrometer Rhine - and - tooth-space pattern were able to be formed. The profile of this pattern is a rectangle-like and had the good pattern configuration. In the vacuum oven held in temperature of 450 degrees C, it heated, the film of the shape of an acquired pattern was calcinated for 60 minutes, and the paint film was hardened. The front face of a hardening paint film is smooth, and generating of HAJIKI or nonuniformity was not looked at by the paint film. The thermal resistance of the hardening film was 600 degrees C or more, and specific inductive capacity was 2.8. [0097] the constituent prepared in the example 6 example 1 -- as a water-soluble compound -- 2nitroaniline -- a solid -- receiving -- 0.5wt(s)% -- it added. This solution was applied by 1500 revolutions per minute with the spin coat method on the silicon wafer. Thickness was about 0.3 micrometers. Prebaking was continuously performed for 90 degrees C and 60 seconds on the hot plate. In this way, after exposing the spreading film on the obtained wafer by exposure 200 mJ/cm2 by the KrF excimer stepper, 90 degree C of PEB(s) were performed for 60 seconds. Then, negatives were developed for 60 seconds using 2.38%TMAH water solution which is an alkali water solution, and the rinse was carried out for 30 seconds with pure water. As a result, 0.3-micrometer Rhine - and - tooth-space pattern were able to be formed. In the vacuum oven held in temperature of 450 degrees C, it heated, this pattern was calcinated for 60 minutes, and the paint film was hardened. The front face of a hardening paint film is smooth, and generating of HAJIKI or nonuniformity was not looked at by the paint film. The thermal resistance of the hardening film was 600 degrees C or more, and specific inductive capacity was 2.8. In addition, each shelf life of the photosensitive constituent of examples 1-6 was good. [0098] After mixing the propylene glycol monopropyl ether 250 section as the methyl trimetoxysilane 203 section and metal chelate compound as example of comparison 1 alkyl alkoxysilane as the diisopropoxytitanium BISUECHIRU acetyl acetate (78% of purity) 0.7 section, and an organic solvent, it warmed at 60 degrees C. The mixture of the ion-exchange-water 40 section and the propylene glycol monopropyl ether 50 section was added in 60 degrees C and 1 hour, stirring a reaction solution with a stirrer. It was made to react on 60 more degrees C and the conditions of 10 hours. Subsequently, after adding the acetylacetone 27 section, it diluted with 40 degrees C with the propylene glycol monopropyl ether after concentration under reduced pressure, and it adjusted so that it might become 15% of solid content concentration. This solution was applied by 1500 revolutions per minute with the spin coat method on the silicon wafer. Thickness was about 0.3 micrometers. 90 degrees C and Puri \*\*-KU during 60 seconds were continuously performed on the hot plate. In this way, after exposing the spreading film on the obtained wafer by exposure 200 mJ/cm2 by the KrF excimer stepper, for [ PEB ] 90 degrees C and 60 seconds was performed. Then, although negatives were developed for 60 seconds using 2.38% TMAH water solution which is an alkali water solution and the rinse was carried out for 80 seconds with pure water, development did not progress and the pattern was not obtained at all. [0099]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, there is neither HAJIKI nor nonuniformity by using the photosensitive constituent of this invention. By being able to form the paint film which has uniform thickness on substrates, such as a semi-conductor substrate which has a thin film transistor and wiring, and exposing and developing this paint film The thing with a good pattern configuration for which a detailed pattern is overly formed with high resolution is possible. By [ which overly calcinate a detailed pattern ] having been obtained, the hardening film which has a low dielectric constant, and was suitable as an interlayer insulation film of a semiconductor device, or was suitable as etching resist with high thermal resistance can be formed. Therefore, it can form simple, without twisting film, such as an interlayer insulation film of high thermal resistance which became pattern-like, on the etching technique containing gas phase etching. Moreover, the photosensitive constituent of this invention was excellent in preservation stability etc.

[Translation done.]